THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

543.05
AN
V. 23

REMOTE STORAGE

CHEMISTRY
DEPARTMENT

4N Chem.

REMOTE STORAGE

ANNALES ET REVUE

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

ANNALES
DE
CHIMIE ANALYTIQUE
APPLIQUÉE
à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie
ET
REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE
RÉUNIES

Paraissant le 15 de chaque mois

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du Répertoire de pharmacie

COLLABORATEURS :

BERTIAUX	GESCHWIND	MANGET.	DE ROCHEFONTAINE
N. BOTTER.	ED. GOUTAL.	MENOZZI.	SELLIER.
CAMPREDON.	HUTIN.	MESTRE.	SIDERSKY.
H. CORMIMBŒUF	KOHN ABREST.	DE MOLINARI.	TRILLAT.
DEJONGHE.	P. HUCHET.	MONTPELLIER.	P. TRUCHOT.
ED. DELLE.	G. A. LE ROY.	PORTES.	VICARIO.
A. DOMERGUE	MAGNIER de la SOURCE	POZZI-ESCOT.	WOLFF.
CH. FRANCHE.	MALVEZIN.		

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

Chimiste-expert des Tribunaux de la Seine,

VINGT-TROISIÈME ANNÉE. — TOME VINGT-TROISIÈME

PARIS

20, BOULEVARD RICHARD-LENOIR, 20

1918

ERRATA

Dans le n° du 15 août, dans l'article intitulé : *Analyse du zinc industriel*, page 161, 2e ligne, 5e colonne du tableau, lire : « *0,049* », au lieu de : 0,040.

Page 165, note 2, 6e ligne, lire : « *flacon tare* », au lieu de : flacon taré.

Page 166, 12e ligne, lire : « *ajouter 26 cc. d'HCl* », au lieu de : 20 cc.

Page 168, fig. 2, 1re ligne de la légende, lire : « *A, ballon de 450-500 cc.* », au lieu de : 150-500 cc.

Page 168, note 1, 1re ligne, lire : « *3 cc. 7* », au lieu de : 37 cc.

Dans le n° du 15 septembre :

Page 181, 2e alinéa, 6e ligne, lire : « $SbCl^3$ », au lieu de : Sb^2Cl^3.

Page 188, 7e ligne du tableau, n° 19, lire : « Fe = 0,0038 », au lieu de : 0,8038.

Page 190, 7e ligne, mettre un point entre 1 litre et 100 cc.

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY CHEMISTRY

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage du chlore libre dans les solutions d'hypochlorite,

par MM. F. Dienert et F. Wandenbulke.

Le titrage du chlore libre dans les solutions d'hypochlorite se fait soit en milieu acide, soit en milieu alcalin.

La présence fréquente des chlorates fausse le dosage en milieu acide, et la méthode la plus correcte devrait être celle en milieu alcalin.

Malheureusement, lorsqu'il s'agit de solutions diluées d'hypochlorite, la méthode Penot (méthode à la touche), qui est directe, est peu sensible, d'autre part, dans celle utilisant l'acide arsénieux et l'iode, on titre le chlore par différence, ce qui amène des erreurs assez notables.

Nous avons cherché un moyen de rendre la méthode Penot plus sensible, et voici comment nous y sommes parvenus : dans des essais, non encore terminés, MM. Dienert et Schirmer, étudiant l'action des hypochlorites sur l'ammoniaque, ont constaté que, par suite de formation de chloramine, un excès d'un sel ammoniacal (sulfate ou chlorhydrate) empêche la décomposition des solutions diluées d'hypochlorite et la formation de chlorates.

Nous avons alors pensé que, en présence d'iode, un excès de sel ammoniacal empêcherait la formation d'iodate en milieu alcalin, d'où possibilité de titrer directement l'iode dans un tel milieu au moyen de l'acide arsénieux.

L'expérience a vérifié nos prévisions, et voici comment nous opérons : dans un verre à précipité, on verse 5 cc. d'une solution d'hypochlorite, qu'on dilue dans une quantité d'eau distillée suffisante pour que la concentration en chlore libre de ce milieu n'excède pas 500 milligr. de chlore par litre ; on ajoute dans le verre des doses croissantes de sulfate d'ammoniaque et quelques cristaux d'iodure de potassium, et l'on titre l'iode mis en liberté par le chlore au moyen de l'acide arsénieux $\frac{n}{35,5}$;

Sulfate d'ammoniaque ajouté	Chlore libre introduit	Chlore libre trouvé
0 gr. 50 . . .	15 milligr. 45	13 milligr. 15
1 00 . . .	»	14 40
1 50 . . .	»	14 50

Sulfate d'ammoniaque ajouté	Chlore libre introduit	Chlore libre trouvé
1 gr. 80 . . .	» milligr,	15 milligr. 30
2 00 . . .	»	15 40
3 00 . . .	»	15 40
0 50 . . .	5 2	5 20
0 50 . . .	2 6	2 60
0 50 . . .	1 4	1 40
0 50 . . .	1 0	1 00

L'expérience montre qu'en prenant au moins 150 parties de sulfate d'ammoniaque pour une partie de chlore à titrer, on empêche la formation d'iodate, et l'on peut doser directement le chlore en milieu alcalin par l'acide arsénieux.

Il faut toujours employer des solutions étendues d'hypochlorite. Avec des solutions plus concentrées, l'ammoniaque est partiellement décomposée et donne de l'azote et HCl, d'où perte de chlore libre. Aussi, en opérant sans dilution avec des solutions contenant 3 gr. de chlore libre par litre, nous avons trouvé :

Sulfate d'ammoniaque ajouté	Chlore introduit	Chlore trouvé
2gr,00. . .	15millig,45	15millig,15
3gr,00. . .	15millig,40	13millig,30

On obtient des résultats identiques en employant le chlorhydrate d'ammoniaque.

Lorsqu'il s'agit de solutions très faibles d'hypochlorite, telles que celles obtenues en javellisant l'eau potable (solutions contenant moins de 1 milligr. de chlore libre par litre), on dose le chlore libre sur un litre d'eau, et l'on emploie des burettes très étroites.

En vue d'arrêter l'action du chlore sur les matières organiques de l'eau, il est utile, lorsqu'on fait le prélèvement d'eau contenant du chlore libre, d'y ajouter immédiatement 10 milligr. environ de chlorhydrate d'ammoniaque en cristaux. La réaction est, dans ce cas, la suivante (1) :

$$AzH^4Cl + Cl = AzH^2Cl + 2HCl.$$

Cette réaction se produit seule si la solution d'hypochlorite est

(1) On pourrait admettre qu'il s'est formé une autre réaction :

$$AzH^4Cl + ClONa = AzH^4ClO + NaCl.$$

Toutefois, la diminution de l'odeur de chlore, par suite de l'addition d'ammoniaque, et la stabilité très grande de ce corps ne plaident guère en faveur de cette réaction.

très diluée (moins de 10 milligr. de chlore libre par litre) ; sinon, une autre réaction se manifeste :

$$AzH^2Cl + Cl = Az + 2HCl.$$

Lorsqu'on met une quantité de AzH^4Cl, telle que $\frac{AzH^3}{Cl} = \frac{1}{3}$, quelle que soit la concentration de la solution d'hypochlorite, il se produit la réaction suivante :

$$AzH^4Cl + 3Cl = Az + 4HCl.$$

Cette réaction n'est pas instantanée ; elle exige plusieurs heures pour être totale. Elle permet de stériliser une eau par l'eau de Javel et d'être certain que, après quelques heures, quelle que soit la dose de chlore employée, il ne reste plus de chlore libre dans l'eau.

Enfin l'expérience apprend que la chloramine n'attaque pas, comme le chlore libre, les tuyaux en plomb.

Dosage de l'azote dans la cyanamide calcique,

Par Mlle Dr Bronislava Turkus,
Ingénieur-chimiste.

Pour doser l'azote dans la cyanamide, on la décompose en sulfate d'ammonium ; à cet effet, on la chauffe avec SO^4H^2 jusqu'au moment où le liquide devient limpide et transparent et où le dépôt qui se forme est bien noir.

La concentration de l'acide et la durée du chauffage sont deux facteurs variables desquels dépend le résultat de la réaction.

Quelle doit être la concentration de l'acide sulfurique susceptible de réduire au minimum la durée du chauffage et de déterminer la décomposition complète de la cyanamide ?

Telle est la question que je me suis proposé de résoudre.

Après une longue série d'essais, dans lesquels j'ai fait varier la densité de SO^4H^2 et sa proportion par rapport à la cyanamide, je suis parvenue à améliorer le procédé de dosage de l'azote dans ce corps en diminuant la durée du chauffage, ce qui se traduit par une économie notable de gaz.

J'opère de la manière suivante : je pulvérise d'abord la cyanamide calcique dans un mortier en porcelaine, puis dans un mortier en agate, car il est important qu'elle soit très finement pulvérisée. Après avoir pesé la prise d'essai, je l'introduis dans un ballon avec beaucoup de précaution, de façon à la faire tomber directement au fond et non sur les parois ; j'agite légèrement pour former une couche mince, que je recouvre complètement avec l'acide sulfurique (j'emploie, pour 1gr. de cyanamide calci-

que, 40cc. de SO^4H^2 chimiquement pur concentré à 65.6 Bé dilué avec un quart d'eau); je chauffe ; au bout de 3 à 5 minutes, le liquide bout ; j'agite très doucement le ballon, en évitant qu'aucune parcelle de matières adhère à ses parois ; après avoir chauffé pendant un quart d'heure, je remarque que le liquide, trouble au commencement, devient limpide ; au bout d'une demi-heure, la désagrégation est complète ; le liquide devient tout à fait clair, et le dépôt bien noir.

J'ai comparé le produit obtenu après avoir chauffé pendant une heure et demie avec celui obtenu au bout d'une demi-heure, et je n'ai remarqué aucune différence.

Après avoir distillé le contenu des deux ballons, le titre en azote ne diffère point.

Voici quelques-uns des résultats que m'ont donnés mes expériences :

Exp. I :	Cyanamide	chauffée	pendant 1 h. 1/2	Az=20.77
»	»	»	1/2 h.	Az=20.70
Exp. II :	»	»	1 h. 1/2	Az=19.54
»	»	»	1/2 h.	Az=19 57
Exp. III :	»	»	1 h. 1/2	Az=19.89
»	»	»	1/2 h.	Az=19.89
Exp. IV :	»	»	1 h. 1/2	Az=19.16
»	»	»	1/2 h.	Az=19.19
Exp. V :	»	»	1 h. 1/2	Az=19.47
»	»	»	1/2 h.	Az=19.47
Exp. VI :	»	»	1 h. 1/2	Az=19.40
»	»	»	1/2 h.	Az=19.47
Exp. VII :	Cyanamide	hydratée	chauffée pend. 1h.1/2	Az=19.54
»	»	»	» 1/2 h.	Az=19.54
Exp. VIII :	»	»	» 1h.1/2	Az=19.01
»	»	»	» 1/2 h.	Az=19.01
Exp. IX :	»	»	» 1h.1/2	Az=19.09
»	»	»	» 1/2 h.	As=19.09
Exp. X :	»	»	» 1h.1/2	Az=18.74
»	»	»	» 1/2 h.	Az=18.74
Exp. XI :	»	»	» 1h.1/2	Az=18.56
»	»	»	» 1/2 h.	Az=18.52

Ces chiffres montrent que, en désagrégeant la cyanamide pendant une demi-heure, j'ai obtenu quelquefois une différence de quelques centièmes d'azote en plus ou en moins. Cette différence provient de la distillation (le tube de distillation se composait de deux morceaux reliés par un tube de caoutchouc).

En distillant successivement le contenu des deux ballons dans le même appareil, j'ai obtenu des résultats identiques.

Après avoir chauffé pendant 20 minutes seulement, j'ai obtenu des résultats légèrement plus faibles qu'en prolongeant le chauffage pendant une demi-heure.

En faisant agir sur la cyanamide un acide plus concentré ou plus dilué, il était nécessaire de chauffer le mélange pendant plus d'une demi-heure pour obtenir la décomposition complète de la cyanamide.

(*Travail exécuté au laboratoire des usines S. P. A. à Martigny*).

Recherche et dosage de petites quantités d'acide chlorhydrique libre en présence de chlorures et d'autres acides minéraux ou organiques,

par M. M. Entat.

Dans le numéro des *Annales de chimie analytique* du 15 avril 1917, j'ai publié, en collaboration avec E. Vulquin, une méthode de recherche et de dosage de petites quantités de SO^4H^2 libre en présence de sulfates. Des difficultés analogues gênant le dosage de petites quantités d'HCl libre en présence de chlorures, j'ai employé également la méthode électrométrique, qui a donné des résultats satisfaisants.

Le mode opératoire est analogue : on introduit, dans la solution contenant HCl à doser, une électrode de platine polarisée négativement et une électrode normale au calomel, et l'on établit la courbe de précipitation par le nitrate d'argent.

Pendant la précipitation de HCl par le nitrate d'argent, il y a équivalence entre les ions H de HCl saturé et les ions H de AzO^3H libéré. Lorsque tout HCl est précipité, il y a variation brusque du potentiel correspondant sur la courbe à un point d'inflexion.

Les résultats ne sont pas influencés par la présence des chlorures, des acides organiques, ni des acides minéraux ne précipitant pas par le nitrate d'argent.

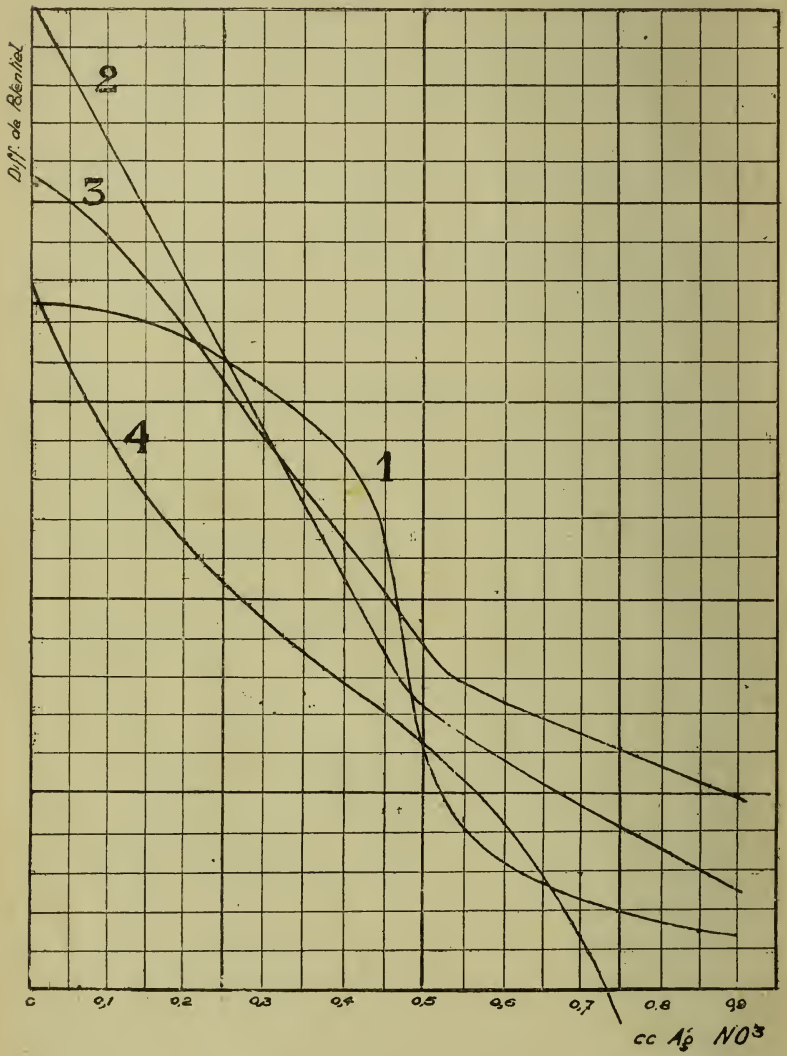
La technique de la méthode ayant été longuement exposée dans le numéro d'avril 1917, nous n'y reviendrons pas.

La précipitation doit se faire avec une solution concentrée de nitrate d'argent ; nous avons opéré avec une solution normale. L'introduction est faite au moyen d'une burette de 1 cc., divisée en centièmes.

La solution contenant HCl à doser doit être nitrique à 2 p. 100.

Des dosages ont été effectués sur des solutions contenant des quantités connues d'HCl en présence de différents autres corps :

acide sulfurique, acide acétique, acide nitrique, sulfate de calcium, chlorure de potassium, tartrate de sodium et de potassium, nitrate de potassium.



Les courbes ont été construites en portant en abcisses les quantités de nitrate d'argent et en ordonnées les différences de potentiel.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

	HCl introduit en solution	HCl dosé par la méthode électrométrique	Erreur expérimentale
Courbe I. — HCl + AzO^3H . . .	0,01825	0,01752	— 0,00073
Courbe II. — HCl + AzO^3H + KCl + tartrate de sodium et de potassium	0,01825	0,01785	— 0,00040
Courbe III. — HCl + AzO^3H + SO^4H^2 + acide acétique + KCl + $CaSO^4$ + tartrate de sodium et de potassium	0,01825	0,01898	+ 0,00073
Courbe IV. — HCl + SO^4H^2 + AzO^3H + acide acétique + KCl + AzO^3K	0,00730	0,00766	+ 0,00036

Recherche des huiles étrangères dans les huiles de ricin utilisées au graissage des moteurs d'aviation,

Par M. C. Frabot.

J'ai signalé dans un travail précédent (1) une méthode permettant de séparer, avec une approximation suffisante, des huiles grasses étrangères contenues dans les huiles de ricin, en me basant sur l'insolubilité relative de l'huile de ricin dans l'éther de pétrole et la solubilité complète dans le même solvant des autres huiles. J'ai montré que, pour un même éther de pétrole, la solubilité de l'huile de ricin était, dans les conditions décrites, à peu près constante et égale à 8,52 p. 100 d'huile pour les huiles de première pression.

J'ai fait également remarquer que l'huile de ricin dissout une portion du solvant et que l'augmentation de volume qui en résulte est à peu près constante pour les huiles pures (50 à 60 p. 100) et qu'elle est d'autant plus faible que l'huile de ricin contient une proportion plus importante d'huile étrangère.

Certains essais, effectués dans un autre laboratoire avec cette méthode, ayant donné des résultats sensiblement plus faibles que ceux que j'avais moi-même obtenus, la question s'est posée de savoir si la nature de l'éther de pétrole utilisé n'aurait pas une importance particulière et s'il ne conviendrait pas de définir d'une façon plus présise les caractéristiques du solvant.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1917, p. 217.

Quoique la désignation *éther de pétrole* s'appliquât à un produit commercial assez bien défini, il pouvait être, en effet, intéressant de rechercher le pouvoir dissolvant des fractions de point d'ébullition et de densité différents, afin de déterminer dans quelles limites d'erreur l'utilisation d'un solvant mal défini pouvait placer l'opérateur.

Afin de pouvoir disposer de diverses fractions de points d'ébullition et de densité différents, j'ai exécuté une distillation fractionnée de l'éther de pétrole dont je m'étais antérieurement servi, en recueillant par dixième. L'indication du thermomètre était notée à la fin de chaque fractionnement, et la densité de chacune de ces fractions était prise au flacon et ramenée à 15°5.

Chaque fraction était ensuite agitée avec une huile de ricin pure, dans les conditions que j'ai déjà décrites, et l'huile dissoute était déterminée sur une portion aliquote par évaporation du solvant.

La solubilité, d'une façon générale, augmentant avec la température, tous les essais ont été exécutés à une température de 20°-21°.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Ether de pétrole (Provenance Poulenc).

Densité à 15°5 0,6424

Huile de ricin dissoute à 20-21° . 8gr.92.

N° des fractions	Température de distillation	Densité	Augmentation de volume de l'huile	Poids de l'huile dissoute
1	33°2	0,6260	10cc.5	6,51
2	36 5	0,6287	12 0	6.89
3	39 5	0,6322	11 0	7,87
4	42 1	0,6339	12 0	8,33
5	45	0,6402	12 0	9,28
6	48 7	0,6447	11 5	9,80
7	53 5	0,6504	12 0	10,03
8	61 2	0,6623	12 5	12,12
9	76	0,6808	13 0	13,0
10	au-dessus de 76	0,7065	13 0	—

Le premier fait qui se dégage c'est que le pouvoir dissolvant des fractions d'essence est d'autant plus considérable que la densité et le point d'ébullition de ces fractions sont plus élevés.

C'est, d'ailleurs, l'opinion des auteurs (Nolde-Archbutt), sans toutefois que ceux-ci aient donné des chiffres bien nombreux.

Afin de vérifier, à titre documentaire, si cette augmentation du pouvoir dissolvant avec le point d'ébullition et la densité se continuait ou si elle tendait vers une limite, j'ai effectué les mêmes essais sur des portions plus lourdes et provenant de la distillation fractionnée d'une essence minérale « Automobiline » par dixième.

La détermination de la proportion d'huile dissoute ne pouvait plus se faire par évaporation du solvant, la température nécessaire devenant trop élevée et susceptible d'altérer l'huile extraite.

J'ai tenté sans résultat de l'évaluer par la détermination des densités avant et après dissolution. L'indice de saponification, au contraire, a donné d'excellents résultats.

J'ai noté également le *point de trouble* des solutions obtenues limpides en chauffant légèrement le mélange d'essence et d'huile. Le point de trouble est la température à laquelle la solution limpide se trouble brusquement par un lent refroidissement ; il est *à priori* d'autant plus faible que la solubilité est plus grande.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Essence Automobiline.

Densité à 15° : 0,7328.

Point de trouble : 31°. Distillation sur 1.000 cc. par dixième.

N° des fractions	Température de distillation	Densité	Point de trouble	Augmentation du volume de l'huile	Huile de ricin dissoute calculée d'après l'indice de saponification
1	71°5	0,673	41°	15,5	14,21 p. 100
2	78	0,693	36 2	16,5	16,13 —
3	93	0,713	33 0	16,5	18,41 —
4	101 5	0,7262	31 4	17,0	19,02 —
5	112	0,7356	30 0	18	19,85 —
6	119	0,7406	30 0	18	19,80 —
7	132	0,7492	30 3	16	19,95 —
8	144	0,757	29 0	17	21,65 —
9	162	0,7686	28 0	15	21,80 —
10	184	0,783	27 1	15	25,33 —
Résidu	(sur 50 cc) au-dessus de 184°	(au-dessus) de 0,783	30 1	15	18,75 —

Ces résultats sont extrêmement intéressants. Tout d'abord, ils indiquent que la solubilité de l'huile de ricin continue à augmenter avec les points d'ébullition et les densités des fractions. Toutefois, au-dessus de 184°, le résidu accuse un point de trouble supé-

rieur à ceux des fractions précédentes, ce qui tendrait à démontrer une solubilité plus faible (mise en évidence d'ailleurs par la détermination de l'huile dissoute basée sur l'indice de saponification) et par suite que cette solubilité passerait par un maximum placé au voisinage de 184°.

J'ai voulu le vérifier en effectuant les mêmes essais sur des portions encore plus lourdes, c'est-à-dire celles provenant d'un pétrole lampant.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Pétrole lampant.

Densité à 15° : 0,8014.

Point de trouble : 38°.

La distillation a été effectuée sous pression réduite.

N° des fractions	Densité	Point de trouble	Huile dissoute d'après l'indice de saponification
1	0,7758	27°8	21,16
2	0,7828	28 8	20,45
3	0,7878	30 5	19,16
4	0,7932	32 0	18,20
5	0,7976	34 8	16,80
6	0,8022	36 3	15,67
7	0,8102	39 0	14,85

Ces résultats confirment le fait que la solubilité ne croît pas indéfiniment avec la densité et le point d'ébullition des fractions de pétrole utilisées, mais que, au contraire, elle passe par un maximum qui appartient, dans les conditions d'expériences décrites, à la fraction ayant comme densité 0,783 et comme point d'ébullition 184°.

Conclusions.

De ces essais il résulte :

1° que la solubilité de l'huile de ricin dans l'éther de pétrole croît avec la densité;

2° que, d'une façon générale, cette solubilité augmente avec la densité, pour passer par un maximum appartenant aux fractions de pétrole ayant environ 0,780 de densité et 180° comme point d'ébullition, c'est-à-dire aux fractions riches en carbures $C^{11}H^{24}$ et $C^{12}H^{26}$;

3° que cette solubilité diminue ensuite avec la densité de la fraction employée comme solvant ;

4° que la solubilité de la fraction de pétrole dans l'huile de ricin varie très peu avec la densité, puisque l'augmentation de volume de l'huile de ricin, dans tous ces essais, n'a varié que de 10cc.5 (pour les portions les plus légères) à 18cc. (pour certaines portions lourdes) ;

5° que cette solubilité du solvant dans l'huile de ricin ne semble pas suivre de loi définie ;

6° que la valeur 10 à 12cc., que j'ai donnée dans le travail précédent comme caractérisant une huile pure, peut être considérée comme exacte dans les limites de densité et de poids d'ébullition des éthers de pétrole commerciaux ;

7° que, la solubilité de l'huile de ricin dans l'éther de pétrole étant fonction des deux facteurs, densité et température, il conviendrait de fixer d'une façon plus précise ces éléments et, en fixant d'une façon arbitraire la température (20° par exemple, température utilisée dans les essais précédents), de prendre une fraction particulière de la distillation fractionnée de l'éther de pétrole. On a intérêt naturellement à prendre les fractions les plus légères, puisque ce sont celles qui dissolvent le moins d'huile, mais, pour rendre l'opération plus pratique, je propose plus simplement de distiller l'éther de pétrole dans les conditions habituelles d'essais des essences, en prenant des précautions spéciales de refroidissement pour assurer la complète condensation des vapeurs, et de n'employer que la portion passant entre deux températures arbitrairement choisies, 35° et 65° par exemple.

Dans ces conditions, l'augmentation du volume de l'huile a été de 11cc.5 et le poids de l'huile dissoute de 8gr.85.

Je dois également signaler que ces résultats ont été obtenus avec des essences et des pétroles d'origine américaine.

Contribution à l'analyse du lait. 1° Dosage de la matière grasse et de la caséine sans centrifugation ; 2° Concordance du rapport $\frac{\text{caséine}}{\text{matière grasse}}$ pour la recherche de l'écrémage,

Par M. Fernand Repiton,
Expert-chimiste à Valence.

La méthode par centrifugation (méthode officielle) réunit à l'exactitude la rapidité d'exécution ; mais tous les laboratoires

privés ne possèdent pas de centrifugeuse, appareil d'un prix élevé (1).

Nous croyons utile de dire quelle méthode nous appliquons pour l'analyse complète du lait.

La méthode officielle préconise l'emploi de l'alcool dilué, faiblement acétique, pour précipiter la caséine, et le lavage du précipité avec l'alcool faible; de cette façon, en effet, les sels solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool faible, ne passent pas dans le filtratum.

Nous procédons ainsi afin d'obtenir la solution hydro-alcoolique du lactose, que nous dosons par la liqueur cupro-potassique; nous lavons avec soin (à l'alcool faible) le précipité de caséine, qui retient, nous nous en sommes rendu compte par des séries d'essais, toute la matière grasse, mais nous prélevons ce précipité mixte de caséine-matière grasse.

Pour ce faire, le *modus faciendi* est bien simple : dès que la filtration est terminée, on enlève le filtre de l'entonnoir ; on l'étale sur un triple de papier filtre préalablement humecté d'eau faiblement alcoolisée (*l'important est que la masse soit toujours bien humide*), et, par des séries de repliement sur eux-mêmes du papier filtre, on arrive à réunir au centre du filtre étalé à plat, le gâteau de caséine-matière grasse.

En appuyant le papier mouillé par l'eau alcoolisée sur les différents magmas de caséine-matière grasse, on réunit ces particules, et l'on arrive très rapidement à les agglomérer en un bloc central et compact.

Beaucoup plus longue en est la description que l'opération elle-même.

On enlève, avec une lame mince, les parcelles bien minimes, s'il en reste, et, par simple pression sur le gâteau central, on les soude à celui-ci.

Cela fait, on fait tomber le gâteau de caséine-matière grasse dans une capsule de porcelaine, ou de siloxyde, ou de platine, et l'on met à l'étuve à 100-105° pendant 4 heures (2).

(1) Evidemment, si le laboratoire entreprend des séries d'analyses de lait, les centrifugeuses de Bordas et de Bruno sont tout indiquées et rendent de réels services (c'est ainsi que se font les analyses, en série, au laboratoire central des fraudes ; lors du stage que nous y avons effectué, en 1912, nous avons pu apprécier tous les avantages de ces machines). Pour un laboratoire privé, une centrifugeuse, pour être réellement pratique, devrait permettre l'usage de tubes d'une contenance minima de 100 cc. afin de supprimer les filtrations toujours longues.

(2) Le platine est fort coûteux, surtout actuellement; le siloxyde offre l'inconvénient de se laisser attaquer par les cendres alcalines; nous

Pendant ce temps, l'opération analytique se parachève rationnellement et classiquement.

Nous dosons la matière grasse par le procédé suivant, qui est très exact et très simple : 10cc. de lait sont, après homogénéisation, évaporés au bain-marie avec 5gr. de sable de mer lavé et sec (1) ; pendant la dessiccation, il faut avoir soin d'agiter la masse, afin d'éviter la formation de croûtes dures ; on retire du feu avant dessiccation totale, et l'on achève celle-ci en broyant la masse avec un agitateur de verre à bout plat ; au bout de très peu de temps, on obtient une masse pulvérulente, qui se détache entièrement de la capsule. En employant une capsule de porcelaine à fond plat, assez grande pour ne pas craindre de faire passer par dessus bord la matière pendant le broyage à sec et le demi-broyage au bain-marie, on obtient un excellent résultat ; on introduit la poudre ainsi obtenue et parfaitement sèche et fine dans un tube Arpin-(farine), en mettant un tampon de coton hydrophile au fond du tube et un autre au-dessus de la poudre, de façon que la poudre soit entre deux tampons ; on tasse légèrement ; on lave la capsule avec un peu d'éther distillé sur sodium ; on fait passer dans le tube le liquide de lavage ; on remplit le tube avec de l'éther ; on bouche avec un bouchon de caoutchouc, qu'on enfonce de façon à obtenir un écoulement régulier, goutte à goutte de l'éther chargé de la matière grasse ; on reçoit l'éther dans une capsule de verre tarée ; l'écoulement terminé, on lave à l'éther, à l'aide d'un jet de pissette, la pointe fine du tube, sur laquelle se fixe toujours un peu de matière grasse ; cela fait, on évapore à siccité sur une plaque d'amiante préalablement chauffée sur un bec Bunsen ; au bout de très peu de temps, l'éther est évaporé ; on porte la capsule de verre dans l'étuve à 100-105° ; on l'y laisse pendant 4 heures.

Pratiquement, on fait marcher ensemble la dessiccation de la matière grasse extraite par l'éther, celle du gâteau de caséine-matière grasse et celle de l'extrait sec, de façon à les peser en même temps.

Pour le gâteau de caséine-matière grasse, au bout de 1/2 heure,

employons les capsules en or-platine de la maison Caplain-Saint-André. Ces capsules nous donnent toute satisfaction ; nous croyons donc utile de signaler à nos collègues les avantages qu'elles présentent au point de vue pratique et au point de vue de leur prix, qui est inférieur à celui du platine.

(1) Le poids importe peu et n'a rien de régulier, mais il est préférable de ne pas dépaser le poids de 10 gr. de sable pour un volume de 10 cc. de lait, sans quoi on obtiendrait une masse trop épaisse et difficilement triturable.

il est bon de faire ce qu'on fait dans l'analyse de la farine (dosage du gluten), c'est-à-dire fendre et inciser, avec un canif, le gâteau pour permettre à la vapeur d'eau de s'évaporer.

La matière grasse empêche le gâteau d'adhérer à la capsule.

Au bout de 4 heures (évidemment au bout de 2 heures on pourrait sortir le gâteau de l'étuve, mais nous avons constaté, au cours de nombreuses analyses, que le temps optimum était 4 heures), on sort les capsules; on les met sous exsiccateur à acide, et l'on pèse après refroidissement.

La pesée de la matière grasse extraite par l'éther donne la *matière grasse vraie* ; on ramène au litre de lait.

La pesée du gâteau de caséine-matière grasse donne le poids de la matière grasse + caséine + sels insolubles dans l'alcool faible + cendres salines de la caséine; on en note le poids ; on calcine dans le moufle ; on pèse après refroidissement sous exsiccateur à acide; on obtient ainsi le poids des matières minérales.

Des séries de dosages nous ont fourni, par litre de lait, un poids sensiblement constant de cendres; on peut donc éviter de faire les cendres du gâteau de caséine-matière grasse ; nous avons calculé le coefficient réducteur = 0,942 ; or, ce chiffre est trop sensiblement égal à celui du Dr Bordas (0,925) pour qu'on n'adopte pas, dans la pratique, ce dernier chiffre comme coefficient de réduction de la caséine pesée après étuvage.

Il est bon de faire remarquer que le dosage de la caséine sans centrifugation est très long ; cependant cet élément constitutif du lait est d'une très grande importance et d'une grande fixité.

Nombreux sont les auteurs qui recommandent d'en faire le dosage par différence. On nous permettra de faire observer que, en ce cas, l'erreur est fonction des erreurs d'ordre expérimental portant sur les cendres, le lactose, la matière grasse, tandis que, dans notre procédé à l'éther, le dosage de la matière grasse est très exact, le gâteau contenant toute la matière grasse et la caséine ; il n'y a donc, en somme, qu'une différence *d'une inconnue sur une connue*. Cela est très exact et de même ordre que le dosage du platine (dans les essais par voie sèche). dans lequel on détermine le platine par différence entre *l'or dosé et l'or + platine dosé*.

Ce n'est pas là *un dosage par différence*, au sens rigoureux du mot, avec plusieurs dosages, faisant une somme et, également, une somme des erreurs.

II. La caséine est très fixe dans le lait, et il nous a paru intéressant d'inviter nos collègues à effectuer une série de recherches ayant

pour but de calculer le rapport $\frac{\text{caséine}}{\text{matière grasse}}$, afin de voir s'il n'y aurait pas là un moyen supplémentaire et pratique de déceler l'écrémage (1).

Nous avons calculé ce rapport sur les résultats des très nombreuses analyses de laits purs cités par des auteurs faisant autorité, et nous avons trouvé un rapport constant de 0,82 pour un lait nature, non écrémé.

C'est là un maximum ; toutes les fois que le rapport approcherait et atteindrait l'unité ou la dépasserait, on pourrait, sans hésitation, conclure à l'écrémage, et il est certain que les autres recherches contribueraient à confirmer cet écrémage.

Nous n'avons pas d'autre ambition que d'apporter notre bien modeste contribution à cette question si importante de l'analyse des laits.

Une réponse, par avance, à une critique qui pourrait nous être faite et qui consisterait à objecter que l'écrémage enlève en même temps une partie de la caséine ; c'est évident, mais, d'après les auteurs, *cette quantité est infime.*

Il est élémentaire, si les calculs ont démontré le mouillage du lait examiné, de ramener, par le calcul, à la composition avant mouillage pour la matière grasse, la caséine et les autres éléments du lait, et de calculer le rapport $\frac{\text{caséine}}{\text{matière grasse}}$ sur les chiffres corrigés.

La priorité de la recherche de l'acide picrique par le réactif tartro-ferreux.

Nous recevons de M. le Dr Rupeau, de Bordeaux, la lettre suivante, que nous nous empressons de publier et qui nous semble établir d'une façon indiscutable que le procédé de recherche de l'acide picrique par le réactif tartro-ferreux a été imaginé depuis 20 ans par lui et que c'est à tort que ce réactif est désigné depuis quelque temps sous le nom de réactif Le Mithouard.

(1) Sans aucun parti pris critique, nous estimons, et nombreux sont nos collègues qui estimeront également que la constante « *extrait dégraissé* » rend et a rendu de grands services ; or, un sentiment de reconnaissance à son auteur, et aussi le souvenir des services rendus par cette constante, nous conduisent à déclarer que toutes les innovations en « *constantes* » ne nous semblent pas être d'une utilité incontestée ; et, c'est bien modestement que nous soumettons notre nouveau rapport à la critique expérimentale, car en chimie, il n'y a que l'expérience qui décide.

Monsieur le Directeur,

Depuis un certain temps, on ne parle que de recherches et de réactions des acides picrique et picramique, en particulier par le réactif Le Mithouard.

Il vient de m'être dit que, dans une Société savante, un professeur avait, à ce sujet, rappelé mes travaux sur l'acide picrique et sa recherche par un réactif tartro-ferreux, en présence de l'ammoniaque. (Voir *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, octobre 1895 et février 1897).

Le docteur Mercier en a fait mention dans sa thèse de médecine (Faculté de Bordeaux, année 1903).

Vous-même avez publié mon procédé dans les *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 170, et dans le *Répertoire de pharmacie*, 1897, p. 447. C'est dire que, malgré sa simplicité et sa modeste importance, il n'était pas passé complètement inaperçu. Les cruelles circonstances actuelles lui donnent un autre relief. Cela implique-t-il un démarquage et un changement de nom ?

Jusqu'à preuve contraire, l'antériorité de mes recherches et du réactif tartro-ferreux me paraît bien établi, et, par suite, je me permets d'en appeler à la publicité de vos périodiques scientifiques pour revendiquer publiquement la priorité de la formule relative au réactif indûment appelé réactif Le Mithouard.

Veuillez agréer, etc.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Méthode nouvelle de destruction des tissus pour la recherche de l'arsenic et l'examen de leurs cendres. — MM. A. GAUTIER et CLAUSMANN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 2 juillet 1917). — M. A. Gautier a publié, en 1875, une méthode de destruction des matières animales qui permet de retrouver dans les organes la totalité de l'arsenic qu'elles contiennent, tandis que les méthodes antérieurement appliquées faisaient perdre de 50 à 90 p. 100 de l'arsenic. Avec quelques modifications de détail, spécialement dans le régime de l'appareil de Marsh, cette méthode a permis de constater la présence normale de traces d'arsenic dans quelques organes animaux.

La méthode en question consiste à attaquer la matière organique par AzO^3H mélangé d'un peu de SO^4H^2 et à terminer l'attaque par des affusions d'AzO^3H pur. L'arsenic est alors transformé intégralement en acide arsénique ; on précipite l'arsenic à

l'état de sulfure AsS^3 par l'hydrogène sulfuré ; on réoxyde le sulfure d'arsenic par AzO^3H bouillant ; on chasse cet acide par SO^4H^2 ; on étend d'eau la liqueur, et on la verse dans l'appareil de Marsh.

Cette méthode exige l'emploi de réactifs *absolument purs et exempts d'arsenic*, et, de plus, elle est d'une exécution difficile et laborieuse.

Si l'on chauffe trop fortement, au début, la matière traitée par le réactif nitro-sulfurique, on risque de perdre de l'arsenic ; alors même que AzO^3H employé est tout à fait exempt d'arsenic, on peut éprouver quelques doutes sur l'origine de traces d'arsenic dont on constate la présence.

D'autre part, l'hydrogène sulfuré qu'on emploie pour précipiter l'arsenic peut, si l'on ne prend pas des précautions très minutieuses, entraîner avec lui un peu d'hydrogène arsénié, qui passe dans la liqueur acide.

Ces opérations sont longues, et, lorsqu'on a obtenu l'arsenic à l'état de sulfure, il faut refaire passer ce sulfure à l'état d'acide arsénique avant de le verser dans l'appareil de Marsh.

La méthode nouvelle que proposent les auteurs fait disparaître les longueurs et les difficultés de la méthode nitro-sulfurique ; de plus, elle est sûre, simple et rapide.

On chauffe à 300° environ la matière animale ou végétale dans laquelle on désire rechercher l'arsenic ; lorsque cette matière s'est boursouflée et est devenue broyable au mortier, on la mélange dans un mortier de porcelaine avec 2 ou 3 p. 100 de son poids de chaux vive, qu'on éteint avec un peu d'eau ; on place le mélange pulvérulent dans une capsule de porcelaine à fond plat et à bords surbaissés ; on introduit cette capsule dans un four à moufle chauffé à une température modérée (rouge naissant) ; la matière se brûle comme le ferait une plaque d'amadou. Cette opération n'exige aucune surveillance ; au bout de 2 heures, on obtient, en ayant soin de ne pas agiter, des cendres poreuses, blanches ou blanc-grisâtre ; après refroidissement, on pulvérise ces cendres ; on les reprend par l'eau ; on acidule franchement par quelques gouttes de SO^4H^2 ; on fait bouillir ; on filtre ; on lave ; on concentre la liqueur jusqu'à fumées blanches ; on étend le résidu acide de 8 à 10 volumes d'eau, et l'on verse dans l'appareil de Marsh.

On peut ainsi détruire une matière organique (cerveau, foie, estomac, etc.) en 4 ou 5 heures ; la formation de l'anneau d'arsenic à l'appareil de Marsh doit être continuée pendant 3 ou 4 heures. Une recherche médico-légale ou physiologique d'arsenic peut donc être faite en 8 heures, tandis que les anciennes méthodes exigeaient trois jours d'un travail pénible et d'une attention continue.

Comme réactifs, on utilise exclusivement 2 ou 3gr. de chaux pure et autant de SO^4H^2.

MM. A. Gautier et Clausmann ont vérifié l'exactitude de leur nouvelle méthode en opérant sur la chair de divers animaux additionnée de quantités connues d'arsenic. Ils ont constaté que, lorsqu'il s'agissait de millièmes de milligr., la perte (apparente) ne dépassait pas 1 millième de milligr.

La méthode de calcination à la chaux ci-dessus décrite permet aussi de retrouver et de doser facilement tous les éléments minéraux à oxydes fixes préexistant ou non dans les matières traitées (acides borique, phosphorique, silicique, fluor, nickel, argent, cuivre). Elle laisse perdre le mercure et peut-être un peu le plomb ; la majeure partie de la chaux ajoutée reste à l'état de sulfate insoluble.

Procédé simple pour préparer le réactif de Meyer à la phénolphtaléine destiné à la recherche du sang dans l'urine. — M. J. MUELLER (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er juillet 1917). — Nos lecteurs connaissent le réactif de Meyer, dont on se sert pour la recherche du sang dans l'urine ; on sait qu'on prépare ce réactif en ajoutant de la poudre de zinc à une solution potassique ou sodique de phénolphtaléine ; cette solution rouge est décolorée par suite de la réduction de la phénolphtaléine en phénolphtaline produite par la poudre de zinc. La formation du leucodérivé ainsi obtenu est assez longue, et la filtration nécessaire pour séparer le résidu d'oxyde de zinc demande quelques précautions.

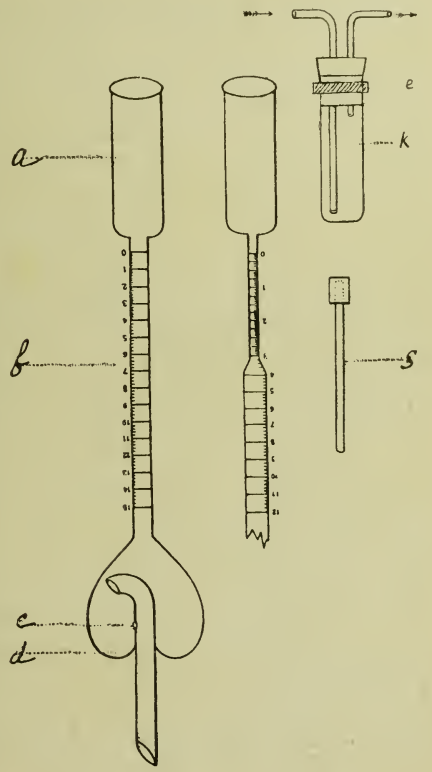
M. Mueller a simplifié la préparation de ce réactif en remplaçant la poudre de zinc par l'hydrosulfite de soude en poudre. 3gr. de cet hydrosulfite remplacent 10 gr. de poudre de zinc.

M. Mueller introduit dans un vase conique ou un ballon 2gr. de phénolphtaléine, 2 gr. de potasse caustique sèche et 120 cc. d'eau distillée ; il chauffe et ajoute à chaud 3 gr. d'hydrosulfite de soude ; il fait bouillir jusqu'à décoloration de la liqueur ; il laisse refroidir et met en flacons.

La recherche du sang se fait d'après la méthode connue : on prend 5 à 10cc. d'urine, qu'on additionne d'un volume égal d'une solution au cinquantième d'acide acétique cristallisable dans l'alcool à 90° ; on ajoute alors 2 à 4 cc. du réactif à la phénolphtaléine et quelques gouttes d'eau oxygénée, et l'on agite. Sous l'influence de l'eau oxygénée, le liquide incolore prend une teinte rose plus ou moins intense si l'urine contient du sang.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Appareil pour la détermination de l'eau dans les matières alimentaires. — MM. F. SCHAFFER et E. GURY. (*Travaux de chimie du Service suisse de l'hygiène publique*, 1916, p. 394). — Les auteurs ont étudié un appareil destiné à appliquer la méthode de distillation, avec le xylène, le pétrole ou autres liquides convenables, de l'eau contenue dans les produits alimentaires. On place dans un ballon de 300 cc. la matière recouverte de xylène, et l'on fixe par un bon bouchon de liège l'appareil représenté ci-contre ; sa hauteur est d'environ 43 centim. ; on fixe à sa partie supérieure *a*, le réfrigérant *k*, au moyen de l'anneau de caoutchouc *e*, qui le soutient. A la distillation, l'eau et le xylène se rassemblent après réfrigération dans la partie évasée en forme de poire *d* ; les deux liquides encore tièdes se séparent très bien ; le xylène en excès retombe par le trou *c* dans le ballon à extraction, ce qui permet d'en utiliser beaucoup moins que dans les procédés ordinaires. On s'aperçoit facilement que l'opération est terminée lorsqu'on ne voit plus de gouttes d'eau dans le tube gradué. On lave au xylol le fond du réfrigérant auquel peuvent encore adhérer quelques gouttes d'eau ; on enlève ce réfrigérant, et l'on bouche le tube gradué avec un bon bouchon de liège fixé sur une tige de verre *s* ; on enfonce le bou-



chon jusqu'au zéro ; on retourne complètement l'appareil avec soin, de façon que les liquides se rassemblent dans le tube gradué ; on laisse refroidir et reposer avant de faire la lecture du volume de l'eau.

Pour permettre la mesure de très petites quantités d'eau avec suffisamment d'exactitude, on peut faire construire l'appareil avec un tube gradué plus étroit au début, comme l'indique la figure. L'appareil doit être soigneusement nettoyé après chaque opération, et, de temps en temps, passé à l'acide chromique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant, et comparés à ceux fournis par la dessiccation ; on a utilisé 75 cc. de xylène et 10 à 25 gr. de substance suivant les cas.

Substance	Humidité		Différence	Quantité de substance employée
	Par pesée après dessiccation	Avec l'appareil		
	p.100	p.100	p.100	
Pain	37,20	37,40 37,40	+ 0,20	25 gr.
Macaroni	10,70	10,80	+ 0,10	25
Farine de froment (type)	14,09	14,00	— 0,09	25
Farine de froment (farine entière)	12,91	12,80 13,00	— 0,11 + 0,09	25
Farine de froment (indigène)	15,08	15,20	+ 0,12	25
Farine d'engrais	11,10	11,20	+ 0,10	25
Grains de blé	13,02	13,20 13,00	+ 0,18 — 0,02	25
Grains de seigle	10,72	10,80	+ 0,08	25
Poudre de cacao	5,90	6,00	+ 0,10	25
Café grillé	3,60	3,40 3,60	— 0,20 0	25
Café à la chicorée, M.	15,60	15,60 15,40	0 — 0,20	25
Café à la chicorée, E.	12,31	12,40 12,40	+ 0,09 + 0,09	25
Pommes de terre fraîche	76,50	76,70	+ 0,20	15
Haricots frais	90,30	90,00	— 0,30	15
Salade fraîche	92,50	93,00	+ 0,50	10
Saucisse fraîche	67,90	67,50	— 0,40	20

La méthode a été aussi appliquée à certaines épices, pour la plupart desquelles on ne peut employer le procédé gravimétrique. Quelques résultats sont donnés ici :

Epices	Humidité	Epices	Humidité
	p 100		p.100
Poivre noir	13,5	Cumin	7,5 7,8
Poivre noir	11,5	Clou de girofle . . .	8,5 8,8
Poivre blanc	12,2	Feuille de laurier . .	9,0
Noix muscade . . .	6,0	Coriandre	7,5

On a employé 75 cc. de xylène et 20 gr. de matière.
Le xylène convient mieux que l'essence de térébenthine.
P. H.

Dosage du zinc dans les fers-blancs. — M. O. BAUER (*Stahl u. Eisen*, 1915, p. 734). — On utilise une solution contenant par litre 2 gr. de SO^4H^2 et 2 gr. d'anhydride arsénieux ; une pareille solution n'agit pas sur le fer, mais dissout le zinc avec un fort dégagement d'hydrogène. En traitant une plaque de fer blanc, préalablement mesurée et pesée, par l'acide indiqué jusqu'à arrêt du dégagement d'hydrogène, séchant et pesant de nouveau, on peut en déduire la quantité de zinc par cm^2 de surface et l'épaisseur de la couche.

Ce procédé convient pour les fers blancs préparés par électrolyse, mais pour ceux préparés à chaud, il s'est formé, entre les deux couches de fer et de zinc, un alliage fer-zinc, qui doit posséder la composition $FeZn^3$ d'après Guertler et qui se dissout comme le zinc dans l'acide sulfurique-arsénieux. La présence du fer dans la solution indique donc que le fer blanc a été préparé à chaud. P. H.

Dosage du sulfure de carbone dans les benzols. — M. D STAVORINUS (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1916, p. 64). — On transforme le sulfure de carbone en xanthogénate, dont on oxyde le soufre par la solution alcaline d'eau oxygénée ; on mélange dans un bécher 25 cc. de benzol avec 70 cc. d'alcool à 90° et 10 cc. de solution de soude à 8 p. 100 ; après une demi-heure de repos, on introduit 5 cc. d'une solution concentrée et neutre d'eau oxygénée, et l'on distille l'alcool au bain-marie ; on étend avec 200 cc. d'eau ; on acidule par HCl, et l'on précipite par le chlorure de baryum l'acide sulfurique qui s'est formé.

On peut opérer par titrimétrie en employant de la soude normale pour la transformation en xanthogénate et en revenant, après oxydation à l'eau oxygénée, par de l'acide N/5 en présence du méthylorange comme indicateur. 1 cc. de soude normale correspond à 0 gr. 019 de sulfure de carbone.

Le thiophène n'est pas attaqué par la solution alcaline d'eau oxygénée. P. H.

Analyse du miel et autres substances contenant du lévulose. — M. W. R. G. ATKINS (*The Analyst*, 1917, p. 12). — L'évaluation du mélange des trois sucres réducteurs (lévulose, dextrose et maltose) présente des difficultés. Si l'on hydrolyse le maltose par une ébullition prolongée avec un acide, une grande partie du lévulose est détruite. L'auteur utilise l'action oxydante du brome, qui transforme les sucres aldéhydiques, tandis qu'elle laisse inaltérés les sucres cétoniques tels que le lévulose. Cette méthode ne donne pas des résultats aussi exacts que celle imaginée par Davis et Daish (1), mais elle a l'avantage d'être beaucoup plus rapide.

Si, dans une liqueur aqueuse contenant du glucose, du lévulose et du maltose, on ajoute un excès de brome et suffisamment de SO^4H^2 pour rendre la solution N/10 et si l'on abandonne à la température du laboratoire pendant quarante-deux heures, le lévulose seul n'est pas attaqué. Pour assurer la bonne marche de la réaction, la fiole contenant le mélange doit être continuellement agitée. Dans ces conditions, le maltose ne laisse plus qu'une légère trace de pouvoir réducteur ; le glucose laisse 1 p. 100 de son pouvoir réducteur originel, tandis que le lévulose ne perd dans cette opération qu'approximativement 1 à 2 p. 100 de son pouvoir réducteur ; la légère attaque de ce dernier composé, qui s'opère même à froid, est due à l'acide N/10 et à l'acide bromhydrique formé pendant l'oxydation des autres sucres.

La légère perte en lévulose est sensiblement contrebalancée par le pouvoir réducteur restant après la destruction du glucose et du maltose. L'excès de brome est enlevé en grande partie par SO^2. L'acidité est neutralisée par le carbonate de potasse, de façon que la solution finale soit très faiblement acide, neutre si possible, mais non alcaline. On détermine ensuite le pouvoir réducteur sur une partie aliquote de la solution.

Par ce procédé, le lévulose peut être déterminé avec une exactitude suffisante en présence du glucose et du maltose. S'il existe seulement du glucose et du lévulose, comme cela se rencontre, par exemple, dans le miel naturel, il suffit de déterminer le pouvoir réducteur avant et après l'oxydation par le brome. Le sucre de canne contenu dans un miel peut être déterminé simplement par détermination du pouvoir réducteur avant et après l'interversion. L'oxydation doit être, dans ce cas, effectuée sur la solution intervertie, des portions exactes de liquide étant ensuite

(1) *The Analyst*, 1913, p. 504.

prises pour le dosage du glucose et du lévulose résultant de l'interversion.

Il semble que l'oxydation par le brome peut être appliquée dans les analyses courantes de miel, sirops, confitures et autres substances contenant les sucres précédents. Dans tous les cas, cette méthode est très pratique pour la détermination du glucose lorsqu'il se trouve en proportion anormale. H. C.

Pepsine, réactif pour déterminer la fraîcheur des œufs. — M. H.-T. GRABER (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 569). — Les recherches de l'auteur sont arrivées à ce résultat que ce sont les œufs datant de 5 à 7 jours qui donnent les meilleurs résultats dans l'essai de l'activité pepsique par l'albumine coagulée. La Pharmacopée des Etats-Unis a prescrit de n'employer, pour l'essai de la pepsine, que des œufs n'ayant pas plus de 12 jours de conservation. En déterminant la proportion de résidu insoluble laissé par la digestion du blanc d'œuf coagulé par une pepsine de titre connu, on peut avoir une approximation suffisamment exacte de l'âge de l'œuf employé. Si la proportion d'albumine non digérée excède celle qu'on obtient avec des œufs pondus depuis 5 à 12 jours pris comme point de comparaison, les œufs essayés sont ou absolument frais, ou bien trop vieux. Dans le premier cas, par un nouvel essai au bout de quelques jours, le degré de digestibilité de l'albumine sera augmenté, tandis que, si les œufs sont déjà vieux, le résidu devient progressivement plus abondant.

BIBLIOGRAPHIE

La distillation fractionnée et la rectification, par Ch. Marillier, ingénieur-chimiste. — 1 vol. de 492 pages (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins. Paris, VIe). — Prix : 25 fr. et majoration temporaire de 10 0/0 en sus.

Cet ouvrage est un traité complet, théorique et pratique, de la distillation fractionnée.

Dans la première partie, sont exposés les principes et lois suivant lesquels les divers corps distillent de leurs mélanges complexes. Un chapitre spécial est consacré à l'étude de la condensation. L'auteur y établit une théorie nouvelle de la condensation fractionnée, phénomène qui, jusqu'à ce jour, n'avait jamais été parfaitement étudié.

Dans la deuxième partie, les praticiens trouveront la description des divers appareils de distillation et de rectification en usage dans l'industrie. Tous les principes appliqués dans ces appareils font l'objet d'une analyse critique permettant de juger les procédés préconisés par les divers constructeurs.

Dans un chapitre spécial, l'auteur étudie les distillations spéciales, en particulier celles des eaux-de-vie et liqueurs, des éthers, des méthy-

lènes, de l'acide acétique, des goudrons, de l'acétone, de l'alcool éthylique de bois, des pétroles, des schistes, des benzols, des térébenthines, de l'ammoniaque, des liquides de récupération.

Un appendice est consacré aux questions de chauffage, de réfrigération, de circulation des vapeurs.

Des tables nombreuses sur les mélanges liquides et en particulier des tables inédites sur les chaleurs spécifiques des mélanges d'eau et d'alcool à diverses températures et pressions terminent cet important traité.

De nombreuses figures accompagnent le texte, facilitant la lecture de l'ouvrage. L'auteur a rédigé les divers chapitres et en particulier les chapitres théoriques dans un style simple et concis, en permettant la lecture par tous ceux qui, à quel degré que ce soit, s'intéressent aux opérations de la distillation et de la rectification. De nombreuses explications sont fournies sur la mise en route et le réglage des appareils industriels.

L'enseignement de la chimie industrielle en France, *suivi d'une enquête sur l'enseignement chimique et technique*, par Eugène Grandmougin. 1 vol. de 181 pages. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands Augustins, Paris, VI[e]). Prix 3 fr. 85.

La question de l'enseignement technique est à l'ordre du jour, et le moment est particulièrement favorable pour en parler au grand public, mais il n'a été question, jusqu'à présent, que de la formation de l'ingénieur ; celle du chimiste et du chimiste, industriel en particulier, n'a pas été envisagée.

Or, pour l'avancement de nos industries chimiques, il est du plus grand intérêt de préciser les modifications à apporter à nos méthodes d'enseignement, qui auraient besoin d'être modernisées.

Comme l'auteur a eu l'occasion d'enseigner la chimie industrielle et de comparer son enseignement dans divers pays, ainsi que les résultats obtenus, il a cru qu'il serait intéressant d'exposer non seulement des faits connus, mais également ses idées sur la matière, qui, constatons-le tout de suite, sont sur beaucoup de points en contradiction avec celles généralement admises en France.

L'auteur a également profité de la publication de ses études, dont la plupart ont paru dans la *Revue des produits chimiques*, pour faire, par l'entremise de cette revue, une enquête sur l'enseignement chimique et technique, dont il annexe les résultats au présent travail.

Le lecteur aura ainsi des éléments d'appréciation d'origines différentes, et il sera, par conséquent, mieux à même de se faire une opinion motivée sur cette question fondamentale de l'enseignement technique et de la chimie industrielle en particulier.

Le but du livre serait pleinement atteint, si, en dehors des réformes qu'il préconise, il pouvait déterminer en France un courant favorable à la chimie et à son étude.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C[ie].

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche du sélénium dans l'acide sulfurique,

par M. Lucien P. J. Palet
Professeur à l'Université de Buenos-Ayres.

La présence du sélénium dans l'acide sulfurique du commerce a été signalée en 1856 par Willstock, puis en 1863 par Kuhlmann et en 1872 par Personne. Les réactions proposées pour sa recherche sont très variées. Dragendorff (1) emploie la codéine, qui constitue un cas particulier de la réaction proposée par Lafon (2) et aussi par Schlagdenhaufen et Pagel (3); dans d'autres réactions, on emploie les agents réducteurs comme l'hydrosulfite de sodium (4), l'anhydride sulfureux (5), ou une lame d'argent comme l'a signalé Fischer (6); il y a encore la réaction de Jowe (7), qui utilise le gaz acétylène, ou celle de Post et Neumann (8) avec le sulfate ferreux; on pourrait citer également les procédés microchimiques, comme celui signalé il y a peu de temps par M. Denigès (9).

En étudiant l'action des complexes inorganiques à base de sélénium sur les alcaloïdes et les glucosides, nous avons eu l'occasion de trouver une réaction très nette et très sensible, qui peut être utilisée pour la recherche du sélénium dans l'acide sulfurique.

Si, dans une ou deux gouttes de l'acide sulfurique à essayer, on met un tout petit cristal d'aspidospermine, et si l'on chauffe sur la flamme d'un bec Bunsen jusqu'à émission de vapeurs d'acide sulfurique, le petit cristal, d'abord, puis tout le liquide prennent une splendide coloration violette intense, beaucoup plus visible que la couleur rouge obtenue par les réactions de réduction mentionnées ci-dessus ou le vert fugace de la réaction à la codéine de Dragendorff et de Schlagdenhaufen et Pagel.

L'aspidospermine ne donne aucune réaction avec l'acide sulfu-

(1) Fresenius, *Chimie analytique qualitative*, p. 323, ou *Chemical Centralblatt*, 1900, p. 944.
(2) Denigès, *Chimie analytique*, p. 61.
(3) *Journal de pharmacie et de chimie*, (6). 11, 1900, p. 261.
(4) Guareschi, *Suppl. annualle alla Enc. di Chimica*, 1915, p. 124.
(5) Meurice, *Analyse*, I, p. 104.
(6) Roche, *Réactifs et réactions*, p. 112.
(7) *Bull. Soc. chimique de France*, (25), 1901, p. 489.
(8) *Traité d'analyse chimique*, I, p. 1135.
(9) *Annales de chimie analytique*, 1915, p. 57.

rique pur et exempt de sélénium (1) ; si l'acide renferme en solution un oxydant comme le chlorate de potassium ou le peroxyde de plomb, on obtient une coloration rouge, qui ne peut pas être confondue avec la coloration violette produite par le sélénium.

Sur l'emploi des divers alcalis dans les analyses quantitatives,

par M. Lucien P. J. Palet,
Professeur à l'Université de Buenos-Aires.

Il y a quelque temps déjà, notre attention a été attirée par la divergence des résultats obtenus dans certains dosages, suivant la nature de l'alcali employé, et nous avons constaté que l'usage d'un alcali quelconque, comme le préconisent quelques auteurs, peut conduire à de graves erreurs. Ainsi, dans des essais de dosage de l'ammoniaque que pouvaient céder, en milieu alcalin, certaines matières organiques contenues dans des eaux résiduaires, nous avons obtenu par la méthode de Schlœsing, en opérant dans des conditions identiques, mais en variant la nature de l'alcali, les résultats suivants :

	Carbonate de sodium	Carbonate de potassium	Oxyde de magnésium
Albumine de l'œuf.	1,02 p. 100	0,34 p. 100	0,08 p. 100
Asparagine . . .	—	6,80 —	0,85 —
Peptone	3,239 —	1,41 —	2,159 —
Urée.	0,939 —	3,40 —	0,255 —

Comme on le voit, les résultats sont loin d'être concordants.

Nous sommes revenu sur ce sujet au cours de recherches que nous eûmes à effectuer sur les méthodes de dosage de la caféine dans le maté (*Ilex paraguayensis* St. Hil.). Dans la pratique de la méthode de Paul et Cownley (2), on emploie l'oxyde de calcium, que de nombreux chimistes n'emploient pas parce qu'ils considèrent que la chaux retient énergiquement la caféine, avec laquelle elle forme une combinaison (3) ; en employant cet alcali, nous avons obtenu, pour le dosage de la caféine dans le maté, des résultats supérieurs à ceux obtenus sur les mêmes échantillons par la méthode de Keller-Bettman-Katz (4), qui utilise l'ammoniaque.

(1) Dragendorff, *Toxicologie*, p. 248.
(2) Bourrey et Marquet, *Analyse*, p. 715.
(3) Lajoux et Granval, *Méd. chim. organiques*, p. 207.
(4) *Berichte Pharm. Gesells.*, 1902, t. XII, p. 250.

Etudiant l'influence de l'alcali, nous avons pris, dans chaque cas, 5gr. d'un même type de maté finement pulvérisé, et nous avons suivi strictement, dans chacune des deux opérations, la méthode indiquée, en faisant varier seulement la nature de l'alcali. Les résultats ont été les suivants :

	avec la chaux	avec la magnésie	avec l'ammoniaque
	—	—	—
Caféine p. 100.	0,790	0,780	1,090

Ces chiffres montrent l'influence notable qu'exercent les divers alcalis sur les résultats de l'analyse quantitative.

Il est donc utile de fixer uniformément, pour chaque genre d'opérations, l'alcali qui doit être employé après une série d'essais sur l'efficacité des uns et des autres.

Procédé nouveau pour caractériser et doser l'acide butyrique,

Par M. G. Denigès.

I. — On connaît le rôle important que joue l'acide butyrique dans les étapes régressives de la transformation des graisses de l'organisme ; on sait aussi combien sa présence est fréquente dans les phénomènes fermentaires en général et combien elle est constante dans les putréfactions des matières animales. Cependant, jusqu'à ce jour, cet acide serait resté fort difficile à déceler sans son odeur si pénétrante et si caractéristique ou celle de certains de ses éthers, qui permettent d'en percevoir les moindres traces. Chimiquement, le problème de sa recherche est encore sans véritable solution certaine et rapide. Le procédé que nous allons faire connaître nous paraît pouvoir remplir cette lacune.

En 1896 (1), nous avons généralisé la réaction nitroprussique indiquée en 1883 par Legal (2) pour l'acétone ordinaire seulement, et nous avons établi la loi suivante :

Tous les corps donnant la réaction de Legal possèdent au moins un groupement acétyle simple ou modifié par substitution hydrocarbonée dans CH^3 *et dont le carbonyle est, en outre, en relation avec* H *ou un noyau hydrocarboné,*

Quand le carbonyle est, au contraire, en relation avec OH, OR, OM, AzX^2, Cl *ou* Br, *les corps correspondants ne donnent pas la*

(1) Denigès. Extension de la réaction de Legal aux corps renfermant le groupe acétyle ou ses dérivés (*Bulletin de la Soc. chim.*, 1896, t. XV, p. 1058).

(2) *Breslauer aerztl. Zeitschrift*, 1883.

réaction de Legal. Ils sont, au contraire, colorés en rouge par les sels ferriques.

L'acétylacétone de Combes : $CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3$, qui renferme, dans sa molécule, deux groupes $CH^2.CO$ en relation avec un groupe hydrocarboné, présente cette réaction à un très haut degré. A poids égal et dans les mêmes conditions de traitement par le nitroprusiate de sodium, par la soude, puis par l'acide acétique, elle fournit une teinte rouge vineux au moins dix fois plus intense que celle que donne l'acétone ordinaire.

Nous avons également montré (1) qu'il en était de même pour l'acide diacétique $CH^3.CO.CH^2.CO.OH$, malgré l'attache oxhydrylée (2) d'un de ses groupes acétylés et que c'était à cause de cette propriété qu'on pouvait retrouver, dans les urines dites acétoniques, par la réaction de Legal, non l'acétone qu'elles contiennent très rarement à l'état libre, mais l'acide diacétique qui renferme cette acétone en puissance.

I. — Nous avons pensé que, s'il était possible d'instituer un moyen commode de transformer l'acide butyrique en acide diacétique par transformation de son chaînon hydrocarboné β en groupe cétonique d'après la réaction :

$$CH^3.\overset{(\beta)}{CH^2}.CH^2.CO.OH + O^2 = CH^3.CO.CH^2.CO.OH + H^2O\,;$$

nous pourrions ensuite appliquer au produit formé la réaction nitroprussique et déceler ainsi de faibles quantités de son générateur butyrique.

Parmi les méthodes pouvant conduire à ce résultat, sont à éliminer — et c'est la majorité — celles qui sont compliquées et obligent à opérer sur l'acide anhydre et à doses assez élevées. Nous avons donc restreint notre choix au procédé que Dakin, dans ses études sur le métabolisme des graisses, a employé pour montrer que, si les persulfates alcalins oxydaient l'acide butyrique en acide β-oxybutyrique, on arrivait exclusivement à la phase cétonique correspondante, l'acide diacétique, par l'action de l'eau oxygénée en présence d'un sel ferreux comme catalyseur.

Les conditions de milieu étant extrêmement importantes dans les réactions catalytiques, nous avons dû étudier, successivement, l'influence du degré d'acidité, celle du titre de l'eau oxy-

(1) Denigès. I. État de l'acétone dans l'urine et réaction de Legal ; II. Acide diacétique et réaction de Legal (*Bulletin Soc. de Pharm. de Bordeaux*, 1910, p. 97 et 489).

(2) Ce qui lui donne d'ailleurs, selon la règle énoncée plus haut, la propriété d'être coloré en rouge par les persels de fer.

génée, de la proportion de sel ferreux, de la dilution de l'acide butyrique et enfin celle de la température, toutes choses restées d'une imprécision complète dans le mémoire de Dakin, destiné d'ailleurs à une tout autre étude qu'à des recherches de chimie analytique.

En ce qui concerne la température, nous avons constaté que, comme dans la plupart des réactions chimiques, elle activait, dans des proportions très grandes, la vitesse de formation de l'acide diacétique, mais qu'à partir d'un certain degré, elle se trouvait contre-balancée par la destruction soit par dissociation :

$$CH^3.CO.CH^2.CO.OH = CH^3.CO.CH^3 + CO^2,$$

soit par oxydation plus complète, de l'acide diacétique d'abord formé. Ce degré est voisin de 70°, et c'est cette température que nous avons adoptée suivant le mode opératoire qui sera décrit plus loin.

L'expérience nous a, en outre, montré que, pour 5 cc. de solution butyrique et 5 cc. d'eau oxygénée, il convenait d'ajouter 0 cc. 1 d'une solution au dixième, en volume, d'acide sulfurique et 1 cc. d'une solution de sulfate ferroso-ammonique ou, ce qui revient au même, d'ajouter seulement 1 cc. d'une solution de sulfate de fer ammoniacal ainsi préparée :

Sulfate de fer ammoniacal	5 gr.
Acide sulfurique au dixième en volume.	10 cc.
Eau distillée. . . . . q. s. pour	100 cc.

Enfin, le titre de l'eau oxygénée, pour qu'il soit optimum, doit être de 0 vol. 01 pour chaque centigr. *par litre* d'acide butyrique dans la solution essayée.

Ainsi, avec une solution au titre approché de 0 gr. 10 d'acide butyrique par litre, on emploiera une eau oxygénée à 0 vol. 10 ; de 1 gr. par litre, une eau oxygénée à 1 volume ; de 5 gr. par litre, une eau à 5 volumes, etc.

Nous ajouterons que cette dernière indication n'a rien d'absolument impératif, *sauf pour les très faibles doses d'acide butyrique*, et qu'avec une solution de cet acide à 5 gr. par litre, on aura une réaction nitroprussique très nette, qu'on emploie de l'eau oxygénée à 1, à 5 ou à 10 volumes. Mais il n'en est pas moins vrai qu'avec une eau oxygénée à 5 volumes ou environ, on aura la réaction maxima.

Ceci dit, voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté : mettre, dans un fort tube à essai et en agitant après chaque addition :

5 cc. de solution butyrique,

5 cc. d'eau oxygénée (en se conformant, pour son titre, à ce qui a été dit plus haut),

et 1 cc. de sulfate de fer ammoniacal acidulé, préparé comme il a été indiqué ci-dessus ;

porter pendant cinq minutes au moins au bain d'eau à 68°-70° ; retirer de l'eau ; ajouter 6 gouttes de lessive de soude ; agiter ; plonger le tube dans un récipient d'eau froide et filtrer, après refroidissement complet, pour éliminer l'hydrate de fer ; à 5 ou 6 cc. de filtrat, ajouter 3 gouttes de lessive de soude, 3 gouttes d'une solution à 5 p. 100 de nitroprussiate de sodium ; agiter et sursaturer d'acide acétique (0 cc. 5 au plus) ; agiter encore ; il se développera une teinte rosée ou rouge intense, suivant les doses, en présence d'acide butyrique.

On comprend très bien que, par colorimétrie, en opérant comparativement avec des solutions de composition connue, s'approchant par leur titre en acide butyrique de celles dont on veut déterminer le titre, ou encore en se servant, comme témoins, de solutions colorées de substances (fuchsine par exemple) dont on aura, une fois pour toutes, déterminé la valeur en acide butyrique après transformation de ce dernier en acide diacétique, on puisse effectuer des dosages approchés d'acide butyrique. Nous reviendrons d'ailleurs ultérieurement sur cette question.

III. — *Examen de quelques cas particuliers.* Veut-on identifier, par ce procédé, l'acide butyrique du commerce ? On en mettra une goutte dans un tube à essai avec 5 cc. d'eau, 5 cc. d'eau oxygénée à 5 ou 6 volumes, et l'on achèvera l'opération comme plus haut.

Si l'on veut rechercher le même acide dans des mélanges complexes, il faudra d'abord l'isoler par distillation ou par extraction éthérée et opérer en tenant compte des observations déjà présentées sur le titre de l'eau oxygénée à employer. Dans le cas des liquides de l'organisme (vomissements, repas d'épreuve, etc.), où cette dose est généralement inférieure à 1 gr. par litre, on emploiera une eau oxygénée dont le titre sera inférieur à 1 volume. Avec une eau oxygénée à 0 vol. 05, nous avons pu déceler jusqu'à 5 centigr. d'acide butyrique par litre. La limite peut être abaissée à 2 ou 3 centigr. par litre si, à 10 cc. de la solution butyrique, on ajoute 0 cc. 2 à 0 cc. 3 d'eau oxygénée à 1 volume.

Enfin, dans le cas où l'acide butyrique serait dans un milieu assez fortement acide, on ramènerait ce dernier à la neutralité avant de lui faire subir l'oxydation par le couple catalytique *eau oxygénée — sulfate ferreux.*

Comme épreuves complémentaires pour l'identification de l'acide butyrique après transformation en acide diacétique, nous avons utilisé :

1° La réaction de Gerhardt au perchlorure de fer ;

2° Celle que nous avons fait connaître au sujet de l'acétone, en employant comme réactif le sulfate mercurique.

La première nécessite une extraction éthérée. La deuxième peut s'effectuer directement en mélangeant volumes égaux du liquide obtenu par oxydation catalytique, suivant le mode opératoire précédemment indiqué, et de sulfate mercurique acide (1) ; on porte le mélange au bain d'eau bouillante ; l'acide diacétique qu'il renferme se dédouble en CO^2 et acétone, qui se combine au sel de mercure, et, au bout d'un temps qui n'est jamais inférieur à une minute, un trouble ou un précipité blanc apparaît.

Pour l'extraction éthérée, le liquide d'oxydation obtenu par l'action simultanée de l'eau oxygénée et du sulfate ferreux est acidifié par SO^4H^2 dilué au dixième en volume, puis fortement agité avec une fois et demie son volume d'éther.

Ce dernier, décanté après repos et filtré, est agité avec 1 cc. de perchlorure de fer officinal dilué au cinquantième, qui doit prendre une coloration rouge en présence de l'acide diacétique.

Ces deux dernières réactions sont moins sensibles que la réaction nitroprussique, que nous recommandons d'une manière toute spéciale.

Quant à la réaction d'Arnold pour l'acide diacétique, qu'on réalise à l'aide de l'acétophénone para-amidée et d'un azotite alcalin, elle n'est pas commodément applicable au cas que nous étudions ici.

Dosage de l'acide borique dans les verres spéciaux,

Par MM. Paul Nicolardot et Jean Boudet.

La méthode dont nous proposons l'emploi pour le dosage de l'acide borique dans les verres spéciaux est une modification de la méthode attribuée par M. Meurice à MM. Hönig et Spitz (2), qu'il a décrite dans son livre *Analyse des produits de l'industrie chimique*, p 55.

Elle nous a fourni de bons résultats, contrôlés par des essais synthétiques et par des dosages par différence. Elle ne nous a

(1) Oxyde mercurique, 5 gr. ; eau, 100 cc. ; acide sulfurique concentré, 20 cc.

(2) *Zeit. analyt. Chemie,* 1903, p. 100.

paru être ni longue, ni délicate et, pour ces raisons, nous croyons devoir la proposer.

En réalité, MM. Hönig et Spitz n'ont rien trouvé de nouveau ; le principe du dosage de l'acide borique par un double titrage a été indiqué et appliqué pour la première fois par des chimistes français, Guyard, Engel, Parmentier, et c'était déjà à un français, Daniel Klein (1), qu'on devait l'idée d'ajouter de la mannite ou de la glycérine pour rendre le virage plus franc. Tous ces faits ont été nettement mis en lumière par M. Agulhon (2) dans sa thèse.

Principe. — Le principe est le même que celui de la méthode décrite par M. Meurice : amener le bore en solution à l'état de borate ; neutraliser la solution avec le méthylorange comme indicateur, sur lequel n'agit pas l'acide borique ; ajouter de la glycérine ou mieux de la mannite et titrer à la phénolphtaléine.

Des précautions spéciales ont été prises pour amener la solubilisation complète de l'acide borique et pour éviter l'action de l'acide carbonique de l'air, qui influence le virage de la phénolphtaléine ; il est nécessaire également de chasser les sels ammoniacaux, la phénolphtaléine ne réagissant pas en leur présence. Ce sont là les plus importantes modifications à la méthode précitée, qui est faussée par la présence de CO^2, celui-ci étant dosé comme B^2O^3.

Produits nécessaires. — Mélange de carbonates de soude et de potasse pour fusion.

Anhydride carbonique.

Liqueur N/10 de soude ou de potasse, exempte d'anhydride carbonique.

Mannite en poudre fine.

Mode opératoire. — Fondre un gramme de verre pulvérisé avec 5 gr. de carbonates alcalins jusqu'à fusion tranquille dans un creuset de platine ; reprendre par l'eau chaude pour désagréger complètement la masse, puis ajouter 5 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque solide et faire bouillir pendant 5 minutes ; à ce moment, faire passer pendant 10 minutes un courant de CO^2, qui provoque la précipitation complète de la silice ; faire bouillir le liquide jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale ; laisser reposer ; le précipité qui se dépose contient la silice et tous les oxydes (ZnO, CaO, Al^2O^3, MgO...). L'acide borique reste entièrement en solu-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1878, t. 29, p. 195.

(2) Recherches sur la présence et le rôle du bore dans les végétaux. *Thèse* Paris; 4 février 1910.

tion. Filtrer, laver le précipité avec de l'eau contenant du chlorhydrate d'ammoniaque ; la liqueur limpide est additionnée de 5 gr. de soude pure et chauffée pour chasser les sels ammoniacaux ; elle est concentrée jusqu'à 100 cc. ; on la fait passer dans un ballon de 500 cc., et, après addition d'une goutte de méthylorange, on neutralise par HCl pur jusqu'à virage au rose franc ; on fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant 15 minutes pour chasser CO^2 ; après refroidissement, on colore à nouveau en rose par une goutte de méthylorange, et l'on neutralise exactement par la soude N/10 exempte de CO^2 jusqu'au retour au jaune (par comparaison avec des types colorés). La solution de soude, préparée avec l'eau bouillie, est conservée dans un flacon dont le bouchon est muni d'un tube absorbeur de CO^2. On ajoute alors 10 cc. de glycérine ou, mieux, soit une solution récente de mannite (1) dans l'eau bouillie, soit, de préférence, de la mannite en poudre (0 gr. 8) et 5 ou 6 gouttes de phénolphtaléine, et l'on ajoute, avec une burette graduée, de la soude N/10 jusqu'au rose franc.

Soit n le nombre de cc. ajoutés : $B^2O^3 = n \times 0\,gr.\,0035$.

Remarque. — Il faut, dans la fin des titrages, se servir, pour les lavages, d'eau bouillie récemment, pour éviter la présence de CO^2. C'est pour la même raison que la mannite, si elle est employée en solution, doit être dissoute avec de l'eau bouillie.

Résultats. — Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Essais synthétiques :	B^2O^3 introduit — gr.	B^2O^3 trouvé — gr.
Fusion de B^2O^3 avec du verre exempt de bore 1.	0,066	0,066
2.	0,087	0,0865
3.	0,089	0,0878
En présence de magnésie (5 p. 100).	0,086	0,088
En présence d'alumine (0 gr. 025).	0,070	0,070
— — (0 gr. 050).	0,070	0,0695
— — (0 gr. 100).	0,070	0,070
— — (6 gr. 150).	0,070	0,0697

Dosage dans les verres :	Evalué par différence	Trouvé
Verre de France (C)	4.98 p. 100	4.72 p. 100
— d'Allemagne « Iéna » . . .	5.02 —	5.82 —

(1) L'emploi de la mannite est préférable à celui de la glycérine parce que cette dernière est toujours légèrement acide ; il faut, par suite, tenir compte de cette acidité. De plus, le virage de la phénolphtaléine en présence de la mannite est plus net qu'en présence de la glycérine.

Verre d'Allemagne « Thuringe R ».	6.32 —	6.23 —
— — « Ehrenfeld » .	5.53 —	5.43 —
— d'Angleterre	8.62 —	8.58 —

Il résulte de ces essais que :

1° Tout le bore est intégralement retrouvé ;

2° La magnésie et l'alumine, même en proportion (surtout pour ce dernier oxyde) supérieure à celle qui existe dans les verres spéciaux, ne gênent pas le dosage et ne retiennent pas d'acide borique.

Ces derniers essais avaient été exécutés, à cause de l'assertion suivante émise devant l'un de nous : la présence de l'alumine et de la magnésie gêne l'entraînement du bore à l'état d'éther méthylique dans le procédé de MM. Bertrand et Agulhon, et tout le bore n'est pas retrouvé. On aurait pu craindre que l'acide borique ne fût retenu par l'un ou l'autre de ces oxydes. Il n'en est rien, comme on peut le voir, dans la méthode dont nous proposons l'emploi.

Cette assertion est également inexacte dans le cas de la distillation du bore à l'état d'éther méthylborique. Pour s'en assurer, on a fait fondre une quantité connue d'acide borique pur, avec des poids variés d'alumine et de magnésie et en présence d'un excès de carbonates alcalins, comme dans l'attaque des verres ; la masse alcaline obtenue a été ensuite traitée par la méthode de MM. Bertrand et Agulhon, c'est-à-dire traitée par SO^4H^2 et l'alcool méthylique dans un appareil à distiller.

Après distillation, l'acide borique a été titré volumétriquement. Voici les résultats obtenus :

	Poids de B^2O^3 introduit	Alumine ajoutée	B^2O^3 trouvé
	—	—	—
	gr.	gr.	gr.
Essai I	0,074	0,100	0,0745
		Magnésie ajoutée	
		—	
Essai II	0,095	0,100	0,094

Ces oxydes ne pourraient gêner la distillation, semble-t-il, que si l'on traitait directement par SO^4H^2 et l'alcool méthylique un borate complexe de magnésie ou d'alumine non décomposable par SO^4H^2.

Mais si l'on a soin de faire d'abord une fusion alcaline, l'alumine et la magnésie passent à l'état soluble dans SO^4H^2, et l'acide borique distille sans difficulté.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation et dosage des acides lactique, succinique et malique contenus dans les vins. — M. J. LABORDE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 décembre 1917). — Les méthodes usitées laissant à désirer, l'auteur en indique une nouvelle, qui donne de bons résultats non seulement avec les vins pauvres en sucre, mais même avec des vins très sucrés.

Vins non sucrés. — Pour les vins rouges, on commence par éliminer les matières tannoïdes ; à cet effet, on prend 50cc. de vin, dont on sature l'acidité à l'aide d'un volume V de potasse normale équivalent à l'acidité totale ; on ajoute ensuite une solution d'acétate mercurique à 5 p. 100 jusqu'à précipitation presque complète des tannoïdes et en évitant un excès de sel mercuriel ; on chauffe à 50° environ, et on lave deux fois le précipité à l'eau chaude.

Pour les vins blancs, cette opération préliminaire n'est utile que si la proportion de tannin est voisine de 1gr. par litre ; on se borne à saturer par la potasse normale l'acidité du vin.

Dans les liquides ainsi obtenus, on ajoute un volume S de SO^4H^2 normal tel que $S = V = n$ (le volume n dépend de la différence entre l'alcalinité totale des cendres A exprimée en crème de tartre et l'alcalinité T de la crème de tartre correspondant à l'acide tartrique du vin. Si $T > A$, $n = -(T - A)$, et si $A > T$, $n = +(A - T)$.

On concentre alors la solution par ébullition, et l'on achève dans une capsule l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse ; on ajoute 5 cc. d'eau, et l'on continue l'évaporation pour chasser les acides volatils ; on ramène l'extrait sec à l'état sirupeux à l'aide de quelques gouttes d'eau ; on incorpore 0gr.20 de noir animal pur, puis une quantité de sable pur suffisante pour diviser la masse et pour faciliter son extraction de la capsule ; on introduit le mélange dans un vase conique ; on rince la capsule avec un peu de sable et 25 cc. d'alcool à 95°, qui serviront à l'extraction des acides libres. Pour faciliter cette extraction, on introduit dans le vase 50 gr. de grains de plomb n° 4, auxquels on imprime un mouvement circulaire destiné à diviser les agglomérations sablonneuses ; on ajoute 50 cc. d'éther ; on agite ; après quelques instants de repos, on décante sur un filtre plat, et l'on épuise complètement le dépôt par trois lavages successifs avec un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux ; le filtrat contient les acides lactique, succinique et malique, et non l'acide tartrique, qui reste dans le dépôt à l'état de crème de tartre ; on distille jusqu'à ce qu'on n'ait plus que quelques cc. d'alcool un peu coloré en jaune-brun ; on le décolore

à l'aide de 0 gr. 20 de noir animal et 10 cc. d'eau ; on filtre et on lave à l'eau un peu chaude ; on concentre par ébullition la solution aqueuse des acides ; on la neutralise en présence de la phénolphtaléine jusqu'à ce que la coloration rose fournie par un excès de 0 cc. 5 de liquide alcalin persiste pendant 15 secondes environ dans le liquide bouillant ; on concentre la solution des sels calcaires jusqu'à 8 ou 9 cc. ; on ajoute une goutte d'acide acétique à 50 p. 100, et l'on sépare le lactate de chaux en versant rapidement 90 cc. d'alcool à 95° un peu chaud ; dans ce liquide alcoolique à 85° environ, le lactate de chaux reste en solution, tandis que le malate et le succinate se précipitent complètement ; on porte à l'ébullition, pour coaguler le précipité, et l'on filtre après refroidissement, en lavant avec de l'alcool à 85° chaud. Le dosage de la chaux dans le filtrat donne la quantité correspondante d'acide lactique.

On traite le précipité resté sur le filtre par l'eau bouillante, qui le redissout complètement (sauf un peu de phosphate de chaux) ; on concentre cette solution à 8 cc. environ ; on ajoute 1 cc. d'acide acétique cristallisable, puis 90 cc. d'alcool à 95°, qui précipitent le malate de chaux seul ou bien le malate et le citrate, si le vin contenait de l'acide citrique ; on fait bouillir ; on filtre, et on lave avec l'alcool à 85° légèrement acétique ; en dosant la chaux dans le filtrat, on a l'acide succinique correspondant ; en faisant la même opération pour le précipité resté sur le filtre et qu'on a redissous dans l'eau bouillante, on détermine l'acide malique.

On peut contrôler ce dernier dosage en titrant préalablement l'acide malique par le permanganate de potasse dans la solution aqueuse privée d'alcool, concentrée, acidifiée par l'acide sulfurique et portée à l'ébullition. Les résultats sont généralement concordants, mais c'est le dosage par la chaux qui est le plus exact. La différence existe surtout lorsque le vin contient de l'acide citrique. Dans ce cas, on peut déterminer ce dernier acide par la méthode diaphanométrique de Denigés, et l'on calcule par différence l'acide malique.

La séparation des lactate, succinate et malate de chaux par l'alcool à 85° acidifié par l'acide acétique exige un certain rapport entre le volume d'alcool employé et les quantités de sels calcaires à séparer. Ainsi, pour 0gr.15 de lactate de chaux, en présence d'une quantité analogue d'un mélange de malate et de succinate, le volume de 100cc. suffit pour que le précipité ne retienne pas de lactate. Ordinairement, lorsque l'acide lactique augmente dans les vins, l'acide malique diminue, et alors les conditions de la séparation restent les mêmes ; mais si la dose d'acide malique est plus élevée pour la même dose d'acide lactique, il faut augmenter le volume de l'alcool dans la proportion de 50cc. par gramme d'acide malique excédant 2 gr. par litre, la dose de ce

dernier acide étant préalablement déterminée approximativement en opérant comme il a été dit précédemment.

La même remarque s'applique à la séparation du malate d'avec le succinate de chaux, parce que l'acide malique varie beaucoup plus que l'acide succinique.

Vins sucrés. — On doit effectuer un traitement préliminaire consistant d'abord à séparer les tannins ; on acidifie ensuite par SO^4H^2 normal ; on évapore en consistance sirupeuse ; on ajoute des grains de plomb et 10 à 20 cc. d'alcool suivant la quantité de sucre et enfin 50 cc. d'éther par petites fractions et en agitant le plomb ; il se forme une émulsion blanche, qui se résout en un liquide sirupeux ; après quelques instants de repos, on décante sur un filtre le liquide éthéro-alcoolique, et l'on renouvelle deux ou trois fois cet épuisement par l'alcool et l'éther ; on distille ; le résidu alcoolique contient les acides solubles ; on évapore à siccité dans une capsule, et l'on traite alors l'extrait sec obtenu comme s'il s'agissait d'un vin non sucré ou pauvre en sucre.

Dans les vins normaux, la proportion d'acide succinique oscille autour de 0 gr. 70 par litre, tandis que les quantités d'acide lactique et d'acide malique varient considérablement suivant l'origine et l'état de conservation des vins.

Essai de l'aspirine. — M. FRANÇOIS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er avril 1917). — L'auteur met à profit la propriété que possède la chaux éteinte de décomposer l'aspirine et de la transformer en un mélange de salicylate basique de chaux à peu près insoluble dans l'eau et d'acétate de chaux soluble : on prend 1 gr. d'aspirine, qu'on pulvérise finement dans un mortier de verre et qu'on mélange par trituration à 2 gr. de chaux éteinte ; on ajoute 10 cc. d'eau ; on agite ; après un repos d'une heure, l'aspirine est décomposée ; on filtre sur un filtre sans plis ; on lave le dépôt de salicylate de chaux avec 10 cc. d'eau employés en trois fois.

On fait passer le filtratum et l'eau de lavage dans une capsule de porcelaine ; on évapore à siccité au bain-marie ; on passe à plusieurs reprises la capsule dans la flamme d'un bec Bunsen brûlant à flamme éclairante jusqu'à ce qu'on observe un léger brunissement de la masse, mais sans attendre l'apparition de charbon, qui indiquerait la décomposition de l'acétate de chaux ; on s'assure qu'une parcelle, dissoute dans quelques gouttes d'eau, ne donne plus de coloration violette avec le perchlorure de fer et donne seulement une coloration rouge ; lorsque ce résultat est obtenu, on laisse refroidir, et l'on doit avoir 0 gr. 400 d'acétate de chaux.

On caractérise cet acétate de chaux par les réactions suivantes : 1° on en prend 10 centigr., qu'on chauffe à feu nu avec un

poids égal d'acide arsénieux; il se dégage du cacodyle, dont l'odeur alliacée est caractéristique; 2° on dissout 10 centigr. du produit obtenu dans 5 cc. d'eau ; on ajoute 5 gouttes de perchlorure de fer officinal dilué à 1 p. 20 ; il doit se produire une coloration rouge-brun ; si l'on soumet le mélange à une ébullition prolongée, le liquide se décolore, et il se forme un précipité brun d'acétate basique de fer ; 3° une autre portion de 10 centigr. est dissoute dans 5 cc. d'eau et additionnée de 2 cc. de solution de nitrate d'argent au dixième ; il se produit des cristaux en aiguilles d'acétate d'argent ; 4° si l'on a assez de matière, on en chauffe une certaine quantité à feu nu dans un tube muni d'un tube abducteur ; il distille de l'acétone, qu'on recueille dans 5 cc. d'eau et qu'on caractérise en produisant de l'iodoforme ou par la réaction de Legal.

Le dépôt de salicylate de chaux est resté sur le filtre ; on perce ce filtre, et l'on fait passer le dépôt, à l'aide d'un jet de pissette, dans une ampoule à décantation ; on ajoute un excès d'HCl, qui décompose le salicylate de chaux et précipite l'acide salicylique ; on agite deux fois le mélange avec 15 cc. de chloroforme chaque fois ; on évapore la solution chloroformique filtrée, et l'on obtient comme résidu l'acide salicylique, dont on détermine le point de fusion (157°) ou qu'on caractérise par les réactions ordinaires.

La démonstration de la décomposition de l'aspirine en acide salicylique et acide acétique ne suffit pas pour caractériser l'aspirine, mais si l'on y joint la constatation de la fonction acide du corps et celle d'un point de fusion voisin de 135°, la détermination est très suffisante.

Le corps étant caractérisé comme acide acétylsalicylique, il y a lieu de vérifier sa pureté; pour cela, on recherche d'abord s'il contient des substances minérales en dosant les cendres.

Pendant qu'on effectue ce dosage, la présence du sucre est attestée par un boursouflement qui accompagne la formation de caramel, auquel succède un charbon qui disparaît très lentement. On observe le même effet si l'aspirine est additionnée d'acide tartrique, mais l'odeur dégagée est différente de celle du caramel et plus pénible. Certains alcaloïdes, comme la quinine, développent une odeur tenace et aromatique de quinoléine.

L'aspirine pure ne doit pas donner, avec le perchlorure de fer, la réaction de l'acide salicylique, mais, ainsi que l'a fait remarquer M. Tsakalotos, l'aspirine se décompose rapidement au contact de l'eau, même lorsque l'eau est froide ; il faut donc effectuer rapidement la recherche de l'acide salicylique libre ; à cet effet, on prend 0 gr. 50 d'aspirine, qu'on fait tomber dans une fiole contenant 20 cc. d'eau et 4 gouttes de perchlorure de fer officinal dilué à 1 p. 20 ; on agite ; il ne doit pas se produire de coloration violette durant la première minute.

Le point de fusion est aussi à déterminer, car il est un indice de pureté ; mais cette détermination exige des précautions particulières, attendu que l'aspirine perd une quantité importante de son acide acétique lorsque la température à laquelle elle est soumise est voisine du point de fusion ; il suffit alors de n'introduire la substance dans le bain d'huile ou de SO^4H^2 que lorsque la température est de 5° inférieure au point de fusion présumé. Le plus simple, pour cela, est de se servir de deux thermomètres, dont l'un sert à suivre la température ascendante du bain ; l'autre thermomètre porte le tube capillaire contenant l'aspirine. La flamme étant réglée pour que la température du bain s'élève d'environ 1° par minute, on attend que la température soit montée à 125°, et l'on introduit alors le thermomètre portant la substance de manière que l'aspirine ne subisse la température de 130-135° que pendant 5 minutes environ.

Selon M. François, le point de fusion de l'aspirine n'est pas de 135°, comme l'indique le Codex ; il serait seulement de 132°.

Après avoir identifié l'aspirine et vérifié sa pureté, il ne reste plus qu'à rechercher si le produit contient bien 100 p. 100 d'aspirine. Pour faire ce dosage, il n'y a qu'à suivre le procédé qui a été indiqué par M. Astruc et que nous reproduisons brièvement : on dissout dans un ballon 1 gr. 80 d'aspirine dans 50 à 60 cc. d'alcool à 90° ; on ajoute 2 gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine : on verse, à l'aide d'une burette graduée, de la solution normale de potasse jusqu'à coloration rose. On doit employer 10 cc. de cette solution ; on ajoute au mélange 20 autres cc. de la même solution ; on porte au bain-marie, en adaptant au ballon un réfrigérant à reflux ; on maintient à l'ébullition pendant 15 minutes au maximum ; on titre alors l'excès de potasse avec une solution normale acide. Le nombre de cc. de potasse saturée dans cette deuxième partie de l'opération doit égaler le nombre absorbé par titrage direct, soit 10 cc.

Dosage des matières réductrices de l'urine. — MM. Ch. RICHET et CARDOT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 13 août 1917). — Lorsqu'on ajoute de l'urine diluée à une solution diluée de permanganate de potasse fortement acidifiée par SO^4H^2, il y a décoloration, même à froid ; le permanganate est réduit par diverses substances (créatinine, créatine, acide urique, etc.). L'urée est sans action sur le permanganate.

Mode opératoire. — On prépare une solution contenant 0 gr. 632 de permanganate de potasse et 30 gr. de SO^4H^2 par litre ; cette solution étant altérable, on prépare une solution N/100 d'acide oxalique, dont 10 cc. décolorent exactement 10 cc. de solution permanganique ; cette solution oxalique ne s'altère pas et sert à

déterminer, avant chaque dosage d'urine, le titre de la solution permanganique.

On prend une douzaine de tubes à essais, dans chacun desquels on verse 10cc. de solution permanganique ; on verse alors dans les tubes des quantités variables d'urine diluée au dixième (0 cc. 5 ; 0 cc. 6 ; 0 cc. 7 ; 0 cc. 8 ; 0 cc. 9 ; 1 cc. ; 1 cc. 1 ; 1 cc. 2 ; 1 cc. 3 ; 1 cc. 4 ; 1 cc. 5 ; 1 cc. 6). Au bout de 24 heures, on note quel est le premier tube décoloré. Si le dernier tube coloré contient 1 cc. 2 d'urine au dixième et si le premier tube décoloré contient 1 cc. 3 de la même urine au dixième, on dit que 1 cc. 25 d'urine au dixième réduit 10 cc. de solution permanganiquee ; d'où l'on déduit que 1 litre d'urine non diluée réduit 80 litres de solution permanganique ; si le sujet émetteur de l'urine en rend 1 litre 1/2 en 24 heures, on dit que les substances réductrices excrétées en 24 heures sont susceptibles de réduire 120 litres de solution permanganique.

MM. Ch. Richet et Cardot appellent cette quantité *indice manganique*, et, dans le cas précité, ils disent que cet indice est de 80 pour 1 litre d'urine et de 120 pour l'urine de 24 heures.

Si tous les tubes restent colorés au bout de 24 heures, on recommence l'opération en mettant dans de nouveaux tubes 1 cc. 7 ; 1 cc. 8 ; 1 cc. 9 ; etc. d'urine au dixième avec les 10 cc. de solution permanganique ; si, au contraire, tous les tubes sont décolorés après 24 heures de contact, on étend l'urine, déjà diluée au dixième, de trois fois son volume d'eau distillée, et l'on verse alors dans une série de nouveaux tubes 0 cc. 5 ; 0 cc. 6 ; 0 cc. 7, etc. de cette urine diluée au quarantième.

Il peut arriver que, dans les tubes, les couches supérieures exposées à l'air soient seules décolorées ; dans ce cas, il faut avoir soin d'agiter les tubes à plusieurs reprises dans le courant des 24 heures.

Le titrage des matières réductrices de l'urine ne donne assurément pas le poids de telle ou telle substance déterminée existant dans l'urine, ni même celui de l'ensemble des substances oxydables par le permanganate de potasse ; il renseigne simplement sur une fonction du liquide urinaire, *la fonction de réduction*, et peut-être aussi sur la quantité des matières organiques imparfaitement oxydées, mais oxydables, rendues par les urines.

MM. Richet et Cardot ne peuvent encore apporter de résultats précis sur les variations de cette fonction suivant les conditions de l'alimentation, et suivant l'état de santé ou de maladie ; ils peuvent néanmoins établir que, chez l'homme sain, l'indice manganique oscille de 50 à 250 pour les urines de 24 heures ; le plus souvent, il varie de 80 à 160.

Chez le même individu, soumis à un même régime alimentaire, l'indice en question est assez stable, sauf quelques modifications

qui peuvent se produire brusquement, mais qui ne durent pas.

L'excrétion des substances réductrices est indépendante de l'excrétion de l'urée et même de la quantité globale des matières organiques de l'urine autres que l'urée. Elle est également indépendante de l'excrétion des matières minérales.

Cette fonction nouvelle de l'urine, non encore étudiée, fournira sans doute en pathologie des renseignements sémeiologiques importants.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Méthode rapide de dosage du nickel et du cobalt dans leurs minerais et leurs alliages. — MM. W. R. SCHOELLER et A. R. POWELL (*The Analyst*, 1917, p. 189). — On sait que l'iodure de potassium précipite le nickel en solution ammoniacale, ce qui permet de séparer le nickel d'avec le zinc. Les auteurs ont eu l'idée d'appliquer ce procédé pour séparer le nickel et le cobalt d'avec les autres métaux. Des essais qualitatifs prouvent que les solutions de nickel, traitées par un excès d'ammoniaque concentrée, puis par le chlorure, le bromure ou l'iodure de potassium, donnent un précipité cristallin de couleur mauve pâle ; les solutions d'un sel de cobalt donnent, dans les mêmes conditions, des précipités de couleur chair. Par leur mode de formation, ces précipités sont des composés probablement formés des sels halogènes métalliques avec deux, quatre ou six molécules d'ammoniaque. Suivant Werner, ces précipités consistent en iodure d'hexamine nickeleux $[Ni(AzH^3)^6]I^2$ et en iodure d'hexamine cobalteux $[Co(AzH^3)^6]I^2$.

Le chlorure de potassium ne donne qu'une précipitation incomplète ; le bromure en quantité suffisante donne une précipitation plus complète ; les auteurs ont constaté que les meilleurs résultats sont obtenus avec les iodures ; ils ajoutent à la solution contenant le nickel ou le cobalt, dont le volume ne doit être que de 15 à 20 cc. au plus, les 4/5 d'ammoniaque concentrée ; ils ajoutent ensuite une solution de KI saturée à froid ; le précipité se forme immédiatement, et, après 10 ou 15 minutes, on peut filtrer. Cette filtration peut se faire sur un filtre à vide : comme l'eau décompose le précipité avec formation d'un sel basique, il est nécessaire de le laver avec une solution froide contenant 800 cc. d'ammoniaque concentrée et 40 gr. de KI par litre.

Pour la séparation et le dosage du nickel et du cobalt, le précipité, après lavage par la solution ci-dessus, est complètement lavé avec de l'eau ; au moyen d'une pissette, on fait passer le pré-

cipité dans un bécher sans enlever le filtre de l'entonnoir ; on lave celui-ci avec HCl dilué, puis avec un peu de solution de SO^2 pour blanchir le filtre coloré par l'iode ; toutes ces eaux de lavage sont recueillies dans le vase contenant le précipité ; on ajoute un excès d'HCl, puis un peu de sulfate de soude si c'est nécessaire ; la solution ainsi obtenue est filtrée sur le même filtre dans un bécher de 300 cc. pour éliminer les substances insolubles. Cette solution est alors prête pour précipiter le cobalt à l'état de phosphate ammoniaco-cobaltique suivant la méthode des mêmes auteurs (1). Le filtrat ammoniacal contenant le nickel est titré avec le cyanure, aucun indicateur n'étant utile en raison de ce que la liqueur contient de l'iode : la petite proportion d'acide sulfureux existant peut être préalablement détruite par ébullition, mais les auteurs ont constaté qu'elle ne gêne nullement le dosage du nickel.

Cette propriété de former des iodures complexes insolubles dans les conditions indiquées plus haut n'est pas spéciale au nickel et au cobalt ; les auteurs ont remarqué qu'elle est commune avec plusieurs métaux bivalents.

Fer. — En présence d'une proportion suffisante d'acide tartrique pour prévenir la précipitation de l'oxyde hydraté (10 fois la quantité), les solutions ammoniacales des sels ferreux donnent un précipité blanc d'iodure d'hexaminoferreux $[Fe(AzH^3)^6]I^2$. Les sels ferriques ne sont pas précipités ; on peut donc, en présence de ceux-ci, obtenir une séparation quantitative du nickel et du cobalt.

Manganèse. — Les sels manganeux sont précipités en solution tartrique ammoniacale sous forme d'un iodure pentamine manganeux blanc $[Mn(AzH^3)^5]I^2$. Ce précipité est plus stable que celui donné par les sels ferreux.

Le manganèse ne se précipite pas aussi rapidement que le nickel ou le cobalt lorsqu'il n'existe qu'en petite quantité, mais l'iodure précipité de ces deux métaux entraîne toujours des petites quantités de manganèse, et le problème de leur séparation est encore à l'étude. Pour l'instant, les auteurs opèrent cette séparation en dissolvant le mélange des iodures précipités avec un petit excès d'un acide dilué ; ils ajoutent un excès d'acétate de sodium et précipitent le cobalt et le nickel par H^2S.

Cuivre. — Le cuivre n'est précipité qu'en présence d'un grand excès d'iodure ; on obtient un iodure de tétramine cuivrique bleu, cristallin, de formule $[Cu(AzH^3)^4]I^2 + H^2O$. En présence du nickel et du cobalt, le cuivre est en partie entraîné ; le précipité obtenu est bleu, mais la précipitation du cuivre n'est jamais complète.

En dissolvant dans HCl dilué le mélange d'iodure nickel-cobalt-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1917, p. 31.

cuivre, l'iodure cuivreux est précipité, et, en présence de SO^2 ou d'un sulfite, cette précipitation est complète.

Cadmium. — Ce métal donne un précipité blanc cristallin d'iodure de tétramine cadmique $[Cd(AzH^3)^4]I^2$. Il est toujours entraîné par le nickel et le cobalt, mais on peut faire une séparation facile en dissolvant le mélange d'iodures dans SO^4H^2 étendu et traitant par H^2S.

Zinc. — Ce métal ne donne aucun précipité insoluble dans les conditions de l'expérience, et il n'a été observé aucun entraînement en présence de nickel et de cobalt.

Métaux alcalino-terreux. — Le baryum est facile à éliminer en raison de l'insolubilité de son sulfate. Les sels de chaux peuvent quelquefois gêner, surtout en présence de l'acide tartrique. Dans les cas les plus nombreux, on évapore la solution des métaux avec 1 cc de SO^4H^2 concentré jusqu'à production de fumées ; on reprend par un peu d'eau, puis on ajoute un volume égal d'alcool méthylique. Le sulfate de chaux se sépare ; on filtre et on lave avec de l'alcool méthylique à 50 p. 100 ; les filtrats alcooliques sont évaporés jusqu'au volume de 5 cc. environ. Des traces de chaux n'ont pas lieu d'être éliminées. Le magnésium n'exerce aucune influence.

Plomb, mercure et argent. — L'iodure de plomb est soluble dans une solution tartrique ammoniacale ; il est sans influence. Dans le cas d'une trop grande proportion de plomb, on peut le séparer à l'état de sulfate.

Les sels de mercure donnent un iodure complexe, décomposable par l'eau et les acides en laissant de l'iodure mercurique insoluble.

L'argent donne un précipité blanc caillebotté, dont la composition n'a pas été déterminée avec exactitude ; il est converti par les acides dilués ou par l'eau en iodure normal sous forme duquel il peut être séparé par filtration.

Métaux trivalents. — La présence des sels ferriques n'exerce aucune influence sur le dosage du nickel et du cobalt ; il en est de même de l'aluminium, du chrôme, de l'antimoine ou du bismuth, si l'on a soin d'ajouter une proportion suffisante d'acide tartrique.

Arsenic. — L'arsenic est un constituant commun des minerais de cobalt et de nickel. AzO^3H convertit facilement celui-ci en acide arsénique, qui est sans aucune influence. S'il existe en même temps de la magnésie, il est utile d'éliminer l'arsenic par un traitement au mélange carbonate de soude + soufre.

Soufre. — Les sulfures seuls sont capables d'être décomposés par HCl ou oxydés par AzO^3H à l'état de sulfates. Quoique ces derniers ne présentent pas un inconvénient bien marqué, il arrive souvent que, lorsqu'on se trouve en présence d'un grand

excès de SO^4H^2 et de cuivre, il se forme un précipité complexe de sulfate tétramino-cuprique $[Cu(AzH^3)^4]SO^4 + H^2O$, tandis que l'addition d'iodure de potassium à la liqueur ammoniacale donne une précipitation de l'iodure mélangé de sulfate de potasse.

En traitant par HCl le précipité ainsi constitué, le sulfate tétramino-cuprique est transformé en iodure cuivreux, à condition toutefois qu'il y ait du nickel ou du cobalt. Il est à recommander de ne pas employer trop de SO^4H^2, ou d'éliminer celui-ci presque complètement.

Chlore. — Le chlorure d'ammonium agit comme dissolvant sur le précipité d'iodure et plus spécialement sur celui du nickel. Si donc HCl a été employé pour l'attaque d'un minerai, il est nécessaire de l'éliminer par l'ébullition et de détruire les chlorures formés par une évaporation avec AzO^3H en amenant la solution à un petit volume.

Acide citrique. — Cet acide ne peut être employé à la place de l'acide tartrique, car il donne des résultats trop faibles ; il retarde probablement la précipitation des iodures.

Les auteurs donnent de nombreux exemples d'analyses de minerais de nickel et de cobalt de composition très variée ; les erreurs ne dépassent pas 0,1 p. 100 en comparant avec l'analyse électrolytique.

Nota. — Ce fut M. L. Parry qui, le premier, imagina de séparer le zinc du nickel au moyen de KI en présence de l'ammoniaque. Après examen de cette méthode, les auteurs démontrent que la leur possède de sérieux avantages sur celle de M. L. Parry.

H. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décès de M. Henri Pellet. — Nous avons la douleur d'annoncer la mort de notre distingué collaborateur, M. Henri Pellet, qui est décédé subitement le 31 janvier 1918 et dont les obsèques ont eu lieu le 2 février.

M. Pellet était chevalier de la Légion d'honneur, décoré de la médaille militaire et officier du Mérite agricole.

Il était chimiste-conseil de la Société des sucreries et raffinerie Say et de la Société des sucreries et raffinerie d'Egypte. Il avait été président de l'ancien Syndicat des chimistes de France et de l'Association des chimistes de sucrerie.

Dans le domaine de la chimie concernant l'industrie sucrière, il était passé maître, et il suffit de lire le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie* pour juger de l'étendue de ses connaissances et de la grande puissance de travail, ainsi que de l'inlassable activité dont il était doué. Nous adressons à sa famille l'expression de nos sympathiques condoléances.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage gazométrique de l'acide carbonique combiné,

Par M. W. Mestrezat.

L'essence de térébenthine absorbe avec énergie le chlore et divers dérivés chlorés gazeux. Au cours de recherches sur les carbonates que renferment les solutions d'hypochlorites alcalins employés comme antiseptiques en chirurgie (1), j'ai eu recours à cette propriété, et je l'ai utilisée dans le dosage gazométrique de l'acide carbonique de ces liquides.

Cette méthode, d'une technique simple, trouvera avantageusement son application dans l'industrie électrolytique.

L'appareil employé se compose d'un calcimètre ordinaire; le flacon à réaction s'y trouve seulement surmonté par un ajutage qui renferme un tampon de coton hydrophile imprégné de 1 à 2 cc. d'essence de térébenthine (fig. 1).

Pour procéder au dosage, on introduit dans le vase à réaction 10 à 20 cc. de solution chlorée (à 0,40 ou 0,50 p. 100 de chlore actif), 1 cc. d'essence de térébenthine et, dans le godet à renversement, une quantité suffisante d'acide sulfurique, soit 7 cc. d'une solution double normale.

Au cours de la réaction de l'acide sur l'hypochlorite, l'essence de térébenthine absorbe avidement les gaz chlorés dégagés; seul, l'acide carbonique vient augmenter le volume gazeux enfermé dans l'appareil.

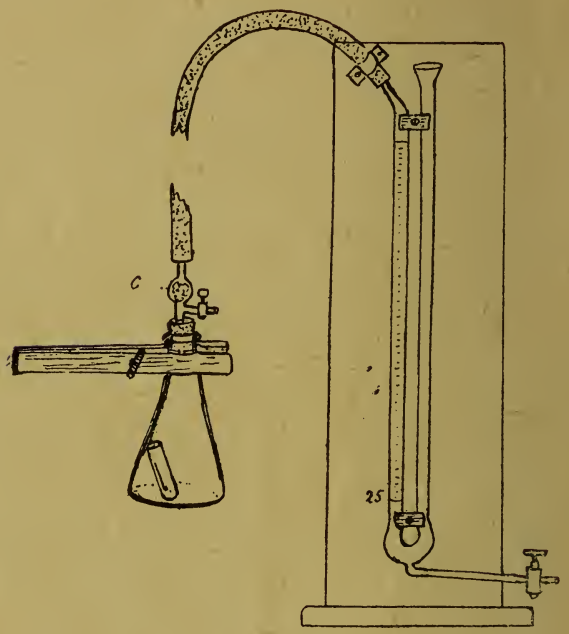
Le poids d'acide carbonique dégagé se déduit, par la formule générale des gaz, du volume lu à l'appareil, après agitation terminée et lorsque l'équilibre de température est rétabli. On retranche seulement de ce dernier volume 0 cc.3 par 10 cc. de liquide chloré mis en jeu, afin de tenir compte du petit volume

(1) W. Mestrezat, Alcalimétrie et acidimétrie des solutions chlorées utilisées en chirurgie. Dosage volumétrique des alcalis libres, des carbonates et des bicarbonates alcalins. *Bulletin de l'Acad. de Médecine*, 18 septembre 1917, t. 78, p. 285, et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1918.

de gaz non absorbable par la potasse que fournit toujours l'opération.

$$CO^2 = V_t \times 1{,}978 \times \frac{H-F}{760} \times \frac{1}{1+\alpha t}.$$

Résultats. — L'exactitude de la méthode ressort des considérations suivantes :



a) L'addition d'essence de térébenthine, aux doses indiquées, n'exerce aucune influence sur le dosage de l'acide carbonique contenu dans une solution donnée de carbonate de soude.

b) L'action de l'acide sulfurique, en présence de l'essence de térébenthine, sur une solution d'hypochlorite de magnésium pratiquement exempte de carbonates, obtenue en faisant agir du sulfate de magnésium sur de l'hypochlorite de chaux, ne donne rien comme acide carbonique, ou seulement quelques milligrammes (0 gr. 027 par litre).

c) Enfin, des doses connues de CO^3Na^2, ajoutées aux solutions magnésiennes précédentes ou à une solution d'hypochlorite de potasse faiblement carbonatée, sont entièrement retrouvées.

Le tableau suivant résume ces vérifications.

	CO^2 par litre				
	quantités préexistantes	quantités ajoutées	quantités retrouvées	Différences	
Solution d'hypochlorite de magnésium :	gr. 0,0	gr. 2,64	gr. 2,61	gr. — 0,03	0/0 — 1,1
[Cl actif : 0,45 0/0]	0,0	4,40	4,23	— 0,17	— 3,8
Solution d'hypochlorite de potasse :	0,184	0,44	0,46	+ 0,02	+ 0,4
[KOH = 3.76 0/00]	0,184	1,32	1,24	— 0,08	— 5,3
[CO^3K^2 = 0,484 0/00]	0,184	2,20	2,02	— 0,18	— 8,1
[Cl actif = 0,51 0 0]	0,184	2,64	2,60	— 0,04	— 3,8

Le tableau précédent prouve que la méthode gazométrique utilisant l'essence de térébenthine présente l'avantage d'une grande simplicité et donne des résultats d'une précision très acceptable ; elle semble devoir être préférée, dans la pratique courante, aux méthodes au mercure.

Recherche de petites quantités de vanadium dans les eaux,

par M. Victor L. Meaurio.

Les composés du vanadium sont importants en chimie par la manière dont ils se comportent avec les organismes végétaux et animaux. Suivant leur dose et le mode d'absorption, ils peuvent agir comme toxiques ou antiseptiques ou être employés contre l'anémie, le diabète, la chlorose, la neurasthénie, etc.

Par cela même, les eaux que leur teneur en vanadium rend susceptibles d'être utilisées en thérapeutique acquièrent une certaine importance.

Etant donné que le vanadium est très répandu dans la nature, il est possible de croire à sa présence dans les eaux, d'autant plus que Ditte suppose que les sels solubles de vanadium que contiennent les eaux sont les intermédiaires pour la formation de quelques minéraux vanadifères. De tous les composés solubles de vanadium, les *métavanadates* sont les plus stables.

Ce métal a été recherché dans un très petit nombre d'eaux espagnoles ; le Dr A. Bado a le premier eu l'occasion de le rencontrer dans une eau de la province de Cordoue.

Les réactifs qui permettent de déceler la présence du vanadium et qui sont cités dans la littérature chimique peuvent se diviser en deux groupes :

1° Ceux qui s'adressent à des quantités pondérables de vanadium.

2° Ceux qui s'emploient pour les solutions diluées.

Dans le premier groupe, figurent les acides forts, l'ammoniaque, les réducteurs, les sulfures, le chlorure d'ammonium, le sulfate de cuivre, le cupferron, les réactions microchimiques, etc., dont l'action ne se manifeste pas lorsque la quantité de vanadium est inférieure à certaines limites, ces dernières étant décelées par les réactifs du second groupe (tannin, acide pyrogallique, strychnine, acide phénylsulfurique, morphine, ferrocyanure de potassium, eau oxygénée, etc.).

Avec l'extrait de québracho, on obtient une coloration violette en présence de 1/100.000 de vanadate d'ammonium, dissous dans 1 cc. d'eau et une coloration verte en présence des sels de fer.

La réaction avec le québracho peut se faire même en liqueur acide, en neutralisant au préalable avec du carbonate de baryum. En cas de présence simultanée du fer et du vanadium, la réaction du tannin perd toute sa valeur.

La réaction couramment employée est celle de l'eau oxygénée. Moins sensible que celle du tannin, elle n'a pas les inconvénients de ce dernier.

D'autres réactifs du second groupe sont également sensibles pour déceler le vanadium en solution pure, mais leur action reste très faible ou est annihilée par la présence d'eau, d'acide ou d'autres corps.

Les inconvénients précédents m'ont amené à découvrir un réactif qui décèle de petites quantités de vanadium avec une sensibilité comparable à celle du tannin. Ce réactif consiste en une solution aqueuse de diphénylamine, en présence d'un acide. HCl est le plus convenable, parmi les acides formique, acétique, tartrique, citrique, sulfureux, sulfurique, nitrique, perchlorique, phosphorique, oxalique.

Dans les conditions que j'indique, la diphénylamine décèle directement le vanadium dans les eaux, même en présence d'autres sels (au maximum). Avec un excès de sels ferriques ou

d'AzO^3H libre dans certaines proportions (lesquelles ne se rencontrent jamais dans les eaux), la réaction est altérée, mais elle est applicable avec une petite modification.

On effectue la réaction de la manière suivante :

Réactif. — On fait dissoudre à chaud au bain-marie 0 gr. 2 de diphénylamine dans 100 cc. d'eau ; on laisse refroidir, et l'on filtre ; le liquide filtré constitue le réactif. L'action prolongée de l'air ou de la lumière ne l'altère pas.

Vanadium en l'absence d'AzO^3H libre et de fer. — A quelques cc. du liquide à essayer, on ajoute 1 cc. d'HCl concentré et 1 cc. de réactif, puis on agite à froid.

La coloration violette se développe avec une rapidité et avec une intensité proportionnelle à la quantité de vanadium présente. Lorsqu'il n'y en a que des traces, la coloration apparaît après 10 minutes de contact environ ; elle atteint alors son intensité maxima, qui persiste et permet un dosage par comparaison. La coloration est encore très nette en présence de 5/1.000.000 de gr. de vanadate d'ammonium dissous dans 2 cc. d'eau, quantité que ne décèle pas l'eau oxygénée.

Vanadium en présence d'AzO^3H libre. — Supposons 1/100.000 de gr. de vanadate d'ammonium dissous dans 1 cc. d'eau et 1 cc. d'AzO^3H (D = 1,4).

La quantité de nitrate contenue dans les eaux ne gêne pas la réaction. En cas d'excès d'acide libre, on modifie la technique de la façon suivante : on ajoute au liquide une goutte de phénolphtaléine, et l'on alcalinise avec une solution de soude (à 30 p. 100) ; on ajoute 1 cc. d'acide oxalique (solution alcoolique saturée), et l'on agite ; on ajoute 1 cc. d'HCl concentré (la solution doit rester acide à la phénolphtaléine) et enfin 1 cc. de réactif. On obtient ainsi en deux minutes la coloration violette du vanadium.

Vanadium en présence des sels ferriques. — On suppose la présence de 1/100.000 de gr. de vanadate d'ammonium dissous dans 1 cc d'eau et 0 gr. 002 de chlorure ou de sulfate ferrique (dissous dans 1 cc. d'eau).

La quantité de fer ordinairement contenu dans les eaux n'influe pas sur la réaction, mais dans un liquide qui en contiendrait un excès, on modifie le mode opératoire de la manière suivante : on ajoute HCl jusqu'à apparition de coloration jaune, puis de l'acide phosphorique ou du phosphate d'ammonium ou du fluorure d'ammonium jusqu'à décoloration ; on ajoute ensuite 1 cc. de réactif et 1 cc. d'HCl (on décolore de nouveau s'il est

nécessaire). En une minute (à 30°), apparaît la coloration violette.

J'ai essayé le réactif avec différentes eaux minérales, qui contenaient jusqu'à 95 p. 1000 de sels dissous et quelques-unes jusqu'à 0,1 p. 1000 de nitrates (à l'état d'Az^2O^5) et auxquelles j'ajoutais 1/100.000 de vanadate d'ammonium pour 5 cc. de liquide ; j'ai opéré comme en l'absence de fer et d'AzO^3H ; la réaction a toujours été positive.

En cas de doute, on agite avec 1 cc. de chloroforme ou de benzine, qui se teintent en jaune si la coloration est due à AzO^3H et qui restent incolores dans le cas de l'acide vanadique.

Conclusions. — Le réactif proposé pour la recherche du vanadium dans les eaux présente les avantages suivants :

1° La présence de nitrates, de fer et de titanates se rencontrant dans les eaux ne modifie pas la réaction. Le réactif est indifférent à l'action des autres sels (au maximum).

2° La recherche s'effectue en solution aqueuse acide et à froid. Dans certains cas, il suffit de concentrer le liquide.

3° Le réactif permet de déceler facilement le vanadium dissous dans 1 cc. à la concentration de 0,002 p. 1000 (dans les cas favorables). Il est plus sensible que la réaction à l'eau oxygénée.

4° Son emploi est spécialement utile dans le cas de recherche du vanadium en présence du fer et du titane.

Travail exécuté au Laboratoire de l'Institut chimique du département national d'hygiène de Buenos-Ayres.

NOTE BIBLIOGRAPHIQUE.

Revue de Pharmacie et Chimie, 1895-1917.
Bulletin de la Société chimique de France, 1900-1917.
Annales de chimie analytique, 1904-1917.
Chemical abstracts, 1916-1917.

Les matières azotées solubles comme indice de la valeur boulangère des farines,

par MM. Eug. Rousseaux, directeur, et M. Sirot, préparateur de la station agronomique de l'Yonne.

Dans deux études publiées dans les *Annales des falsifications* (1), nous avons montré qu'on peut, dans une mesure sensible, se fonder sur le rapport des matières azotées solubles

(1) *Annales des falsifications*, février 1913 et décembre 1917.

dans l'eau aux matières azotées totales, pour apprécier la valeur boulangère des farines.

Le dosage de l'acidité, des matières grasses, du gluten, ainsi que les caractères de ce dernier, permettent généralement au chimiste de reconnaître les farines avariées. Néanmoins il est des cas où les résultats analytiques sont normaux, quoique la farine présente des inconvénients à la panification. Nous nous sommes demandé si une analyse spéciale ne mettrait pas en relief, dans les mauvaises farines, un caractère particulier.

Connaissant l'importance du gluten au point de vue de la panification, nos recherches ont porté sur l'examen des matières azotées.

On sait que, lors de la formation des principes immédiats dans les plantes, ceux-ci apparaissent d'abord sous une forme soluble, qui leur permet d'aller jusqu'aux graines, dans lesquelles ils s'insolubilisent, en partie du moins, pour constituer les réserves. Celles-ci sont ensuite, pendant la germination, ramenées à l'état soluble, pour concourir à la formation des tissus en voie de développement. On comprend donc, d'une part, qu'on puisse trouver, dans une farine provenant de graines complètement formées, les matières azotées en grande partie à l'état insoluble ; d'autre part, que, dans les farines provenant de graines incomplètement formées ou déjà en voie de germination, de même que dans les farines ayant vieilli dans des conditions défectueuses de conservation, les matières azotées solubles soient dans une proportion plus forte. Tel est le principe qui nous a guidés dans nos recherches.

Les méthodes de dosage employées sont les suivantes :

Azote total. — Dosage ordinaire de l'azote par la méthode Kjeldahl, en opérant sur 2 gr. de farine.

Azote soluble. — On introduit 10 gr. de farine dans un ballon gradué de 200 cc., avec 150 cc. d'eau distillée ; on mélange en agitant, tout en versant l'eau, de façon à éviter la formation de grumeaux. Le ballon est placé dans un bain-marie bouillant, le feu étant retiré de dessous le bain-marie. On l'y laisse de trois à quatre minutes, en agitant (la température à l'intérieur du ballon atteignant de 65 à 70°) ; on retire le ballon ; on le refroidit ; on complète 200 cc. ; on agite et l'on filtre ; on recueille 50 cc. du filtrat, correspondant à 2 gr. 5 de farine. L'azote contenu dans ces 50 cc. est dosé par la méthode Kjeldahl.

Dans le calcul, nous n'avons pas tenu compte de l'insoluble, car divers produits autres que les matières azotées solubles se

dissolvent plus ou moins, et le résidu insoluble est très variable ; il est, d'ailleurs, très faible, et l'erreur qu'on pourrait apprécier affecterait seulement une ou deux unités de la première décimale ; on pouvait d'autant moins en tenir compte que la détermination exacte de cet insoluble n'est pas possible.

Dans les observations ci-après, nous nous bornons à résumer les résultats obtenus et les conclusions qu'on en déduit.

I. — Farines normales.

1° *Farines à taux d'extraction inférieur à 70 p. 100.* — Nous avons déterminé la proportion d'azote soluble dans un grand nombre d'échantillons dont nous connaissions la provenance et pour la majeure partie desquels nous avons pu constater les conditions plus ou moins satisfaisantes de la panification. Elle a été, en moyenne, de 17,4 p. 100, avec un minimum de 16,1 et un maximum de 19 (1).

2° *Farines à taux d'extraction supérieure à 70 p. 100.* — Comme on pouvait le prévoir, le taux d'extraction influe nettement sur la proportion d'azote soluble, la partie externe du grain étant moins riche en matières azotées solubles. Déterminée dans 7 lots différents d'une même mouture à cylindres, nous avons obtenu : 1er et 2e passage, 16,9 p. 100 ; 3e passage ; 16,7 ; 4e 16,3 ; 5e 15,8 ; 3e convertisseur, 1er tour, 15,6 ; 3e convertisseur, 2e tour, 14,7 ; farine de sons, 14,7.

Nous avons toujours trouvé des chiffres d'autant plus faibles que le taux d'extraction était plus élevé. Pour 12 échantillons, on a eu de 16,1 p. 100 à 13,6.

Il nous paraît cependant que, si la proportion de l'azote soluble a été, du fait de l'élévation du taux d'extraction, nettement

(1) Dans le cas où le rapport de l'azote soluble à l'azote total se trouverait exceptionnellement ne pas correspondre à la qualité du blé, cela est explicable. Ce ne sont pas toujours les plus beaux blés qui donnent les meilleures farines au point de vue de la panification. Nous n'avons envisagé l'application du rapport que pour des farines fabriquées dans les conditions de la pratique de la meunerie et au moment de leur emploi et non en partant de blés transformés en farine au laboratoire, comme l'ont fait quelques-uns de nos collègues. D'ailleurs, les matières azotées ne sont pas stables et subissent, à diverses périodes, des phénomènes de solubilisation et d'insolubilisation qui pourraient faire varier le rapport. Il est possible qu'une farine venant d'être fabriquée présente un rapport sortant légèrement des limites indiquées et que, peu de temps après, le rapport devienne normal. Enfin, si la matière azotée nous a paru présenter un intérêt particulier, il convient d'ajouter que diverses circonstances peuvent intervenir sur d'autres substances pour influencer la valeur boulangère de la farine. Ces observations peuvent expliquer des divergences, qui ne seraient, d'ailleurs, qu'exceptionnelles.

inférieure à l'ancien, il n'en n'est pas moins vrai que les chiffres voisins de 16,6 à 18,1 restent ceux entre lesquels elle oscille pour correspondre à une bonne panification. Les farines à taux d'extraction élevé et à faible proportion d'azote soluble présentent, en effet, des inconvénients au travail.

3° *Farines américaines.* — Nous avons analysé plusieurs farines américaines extrêmement riches en gluten, de véritables farines de « force », parfois impossibles à travailler à bras. Elles contenaient une proportion de matières solubles variant de 12,8 à 12,5 p. 100, ce qui peut expliquer l'amélioration que provoque leur mélange avec des farines indigènes qui relâchent et qui présentent des proportions élevées d'azote soluble.

II. — Farines anormales.

Depuis 1913, des boulangers nous ont apporté un grand nombre de farines présentant des inconvénients à la panification. Nous avons trouvé des chiffres supérieurs à 20 p. 100, le plus souvent voisins de 22 p. 100, ayant même atteint 62,5 dans une farine restée très longtemps en magasin. Ces observations confirment la première partie de notre étude.

III. — Farines diverses.

Vu l'importance que prennent les succédanés du blé, il nous a paru intéressant d'établir le rapport dans quelques-uns de ces succédanés, pour juger de l'influence que peut exercer leur mélange avec la farine de blé.

Maïs. — La farine de maïs, qui se panifie à peu près normalement, a donné, pour deux échantillons, 18,5 et 18,1 p. 100.

Seigle. — La farine de seigle a un rapport supérieur à celui de la farine de blé ; 3 échantillons ont fourni respectivement 22,7 ; 22,2 ; 22,7 p. 100. Un mélange à 15 p. 100 avec de la farine de blé, accuse 17,9 p. 100 et se panifie encore bien.

Fève. — La farine de fève donne un chiffre voisin de 12,1 p. 100 ; son mélange avec la farine de blé agit pour donner de la « force », ce qui justifie son addition depuis longtemps pratiquée.

L'addition de farine de fève n'est admise que dans la proportion de 4 p. 100 au maximum, ce qui n'abaisserait la proportion d'azote soluble que de 0,1 environ. Dans une farine de rapport élevé et se panifiant mal, cette addition est insuffisante. Aussi comprend-on que les boulangers aient reconnu l'utilité d'avoir, dans leur fournil, de la fève pour l'amélioration des farines défectueuses. La tolérance de 4 p. 100 pourrait sans doute être

augmentée ; le haut prix de la farine de fève exclurait des abus dans son emploi.

Orge. — La farine d'orge accuse également 12,1 d'azote soluble p. 100 d'azote total. Ajoutée en quantité notable à la farine de blé, elle donnerait un mélange difficilement panifiable. 40 p. 100 est la quantité maxima devant entrer dans le mélange pour que la fabrication reste à peu près normale ; la proportion des matières azotées solubles est alors d'environ 15,1 p. 100.

Riz. — La farine de riz présente le chiffre le plus bas ; les matières azotées y sont nettement moins solubles. Deux échantillons normaux ont donné 4,27 et 4,20 p. 100. Un autre (sorte de semoule) a même eu 2,5. Un échantillon à goût de moisi accusait encore 5,7, malgré son ancienneté. L'abaissement notable du rapport déterminé par l'addition de farine de riz se reconnaît à la panification. Ainsi, un ouvrier exercé décèle au travail la présence du riz dans une farine, dès que celle-ci en contient 5 p. 100 ; avec 10 p. 100 de riz, la substitution devient évidente (1). La proportion d'azote soluble est alors voisine de 13,3 p. 100, et nous avons toujours constaté des inconvénients quand elle est aussi basse.

Le riz est sensiblement moins riche en matière azotée que le blé ; mais son défaut de plasticité tient moins à la pauvreté relative en azote total qu'au rapport entre l'azote soluble et l'azote total, rapport qui représente une sorte de coefficient de plasticité.

La modification apportée au rapport permet de contrôler l'examen microscopique : par exemple, dans une farine normale de blé à azote total voisin de 1,5 p. 100, contenant du riz, le rapport sera toujours inférieur à 16.

Il résulte de ce qui précède qu'il peut y avoir avantage à mélanger diverses farines avec celle du blé en vue d'amender la proportion d'azote soluble. Si l'on doit ajouter deux succédanés, il faut éviter que tous deux modifient cette proportion dans le même sens.

Ajoutons que nous avons observé, dans l'emploi de l'eau de chaux en panification, une solubilisation des matières azotées.

En résumé, la présence de l'azote soluble dans les farines, dans

(1) L'addition de farine de riz à la farine de froment dans la fabrication du pain. Avantages et inconvénients, par MM. Lindet, Arpin et Dumée. *Annales des falsifications*, 1915, p. 240.

Utilisation de la farine de riz dans la fabrication du pain, par MM. Lindet et Eug. Roux, *Annales des falsifications*, 1915, p. 266.

une proportion voisine de 16 à 17 p. 100, paraît être une condition favorable à l'absorption de l'eau, et, par suite à la plasticité de la pâte, qui en est une des principales qualités.

Le rapport de l'azote soluble à l'azote total, d'une détermination facile et rapide, peut, comme on voit, présenter de l'intérêt dans l'appréciation de la valeur boulangère des farines.

Il nous a permis de confirmer ou de prévoir l'appréciation défavorable de la pratique, pour des farines que leur composition chimique autorisait même parfois à considérer comme normales.

Dosage de la filicine brute et de l'acide filicique dans l'extrait de fougère mâle,

Par M. Perrin, chimiste aux usines Gignoux frères.

L'extrait de fougère mâle est très employé en médecine vétérinaire pour le traitement de la douve ou distomatose ; on le vend suivant son titre en filicine, qui en est le principe actif.

Nous publions ci-dessous la méthode à laquelle nous recourons pour le dosage de la filicine, méthode dont le principe est indiqué dans les Pharmacopées britannique et helvétique.

Un produit trop riche en filicine doit être rejeté par suite des accidents qu'il pourrait provoquer ; un produit trop pauvre n'est pas utilisable parceque son activité est insuffisante.

Dosage de la filicine brute. — a) *Prise de l'échantillon.* — Il est indispensable, avant de prélever un échantillon pour le titrage, de vérifier si le fond du flacon ne contient pas d'acide filicique, qui se dépose normalement avec le temps.

Si l'on constate la présence d'un dépôt, on le dissout par un chauffage modéré au bain-marie à 50° ; pendant cette opération, on tient le flacon solidement bouché à l'aide d'une ficelle ; on l'agite avec précaution de temps en temps, et on le laisse réfroidir avant de le déboucher.

Cette opération est absolument nécessaire si l'extrait est ancien.

b) *Analyse.* — On dissout 5 gr. de l'extrait à essayer dans 40 cc. d'éther, et l'on agite vigoureusement pendant 5 minutes dans une ampoule à décantation avec 100 gr. exactement d'une solution à 3 p. 100 d'hydrate de baryte ; on laisse reposer pendant 10 minutes (un contact plus prolongé aurait pour effet de détruire une partie de la filicine) ; on soutire le liquide aqueux, et on le filtre ; on ajoute à 86 gr. du liquide filtré, dans un vase à précipiter, de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction légèrement acide. Ce liquide acide, qui contient la filicine brute, est épuisé à l'éther

de la façon suivante : on introduit les 86 gr. dans une ampoule à décantation, en prenant la précaution de rincer en plusieurs fois le vase à précipiter avec une quantité totale de 40 cc. d'éther ; ces 40 cc. d'éther servent à la première extraction ; pour cela, on les introduit dans l'ampoule à décantation contenant les 86 gr. du liquide acide, et l'on agite vigoureusement ; on laisse reposer ; on soutire le liquide aqueux dans le vase ayant déjà servi à acidifier, et l'on filtre la solution éthérée dans une fiole de 200 cc., exactement tarée au dixième de milligramme ; on verse le liquide aqueux déjà épuisé du vase à précipiter dans l'ampoule, et l'on recommence la même opération avec 30, puis 20, puis 15 cc. d'éther, en filtrant chaque fois la solution éthérée dans la fiole tarée ; on lave le filtre avec un peu d'éther ; on distille l'éther ; on sèche le résidu à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant (environ 2 heures). Ce poids, multiplié par 25, donne la filicine brute p. 100.

On doit trouver de 0 gr. 96 à 1 gr. de filicine, correspondant à un rendement de 24 à 25 p. 100.

Dosage de l'acide filicique. — Nous avons dit qu'il était indispensable de s'assurer de la teneur en acide filicique des extraits de fougère, car beaucoup peuvent accuser la teneur exigée en filicine, sans pour cela contenir trace d'acide filicique, principe qui leur donne toute leur valeur.

La filicine brute, séchée à 100°, obtenue suivant la méthode ci-dessus indiquée, est additionnée, dans le même récipient déjà taré où elle a été pesée, de 2 cc. d'alcool amylique, avec lequel on la laisse en contact pendant 24 heures, en agitant de temps en temps pour en assurer la parfaite dissolution, le récipient étant tenu bouché ; on mesure 20 cc. d'alcool méthylique pur, et l'on ajoute ce dernier goutte à goutte. Les premières gouttes produisent un précipité qui se redissout ; on continue jusqu'à persistance de précipitation (10 gouttes environ suffisent pour obtenir ce résultat) ; on ajoute alors le restant des 20 cc. d'un seul coup. (Ce mode d'opérer est indispensable pour obtenir l'acide filicique sous une forme pulvérulente permettant la filtration et les lavages). On agite ; on laisse reposer pendant 24 heures au frais ; on filtre en entraînant le plus complètement possible (sans employer de moyen mécanique), le précipité sur un filtre taré. Une partie de ce précipité reste cependant adhérente sur les parois du récipient (il en sera tenu compte ultérieurement) ; on lave le récipent, puis le filtre, deux fois avec 5 cc. d'alcool méthylique pur (10 cc. au total) ; on laisse sécher le filtre à l'air pendant

une ou deux heures; on porte dans une étuve froide le récipient et le filtre, et l'on chauffe lentement jusqu'à 100°; après une heure de séjour à l'étuve à 100°, on pèse.

L'acide filicique du récipient + l'acide filicique du filtre × 25 = acide filicique p. 100 de l'extrait essayé.

On doit trouver de 3,5 à 9 p. 100, suivant l'époque du ramassage de la fougère.

En automne, la teneur en acide filicique est plus élevée qu'au printemps, tandis que la teneur en filicine ne varie presque pas.

Analyse des caoutchoucs manufacturés souples et durcis (ébonites),

par M. M. Bedin, chimiste.

Dans un caoutchouc manufacturé, après en avoir déterminé la densité, on dose les cendres, le soufre total à l'état de SO^4Ba, le soufre des sulfates, le soufre combiné, la charge totale par l'huile de paraffine, la charge totale par le salicylate de phényle, le soufre des sulfures de charge, la charge organique, la silice et les silicates, la cellulose, l'extrait acétonique, le soufre libre dans l'extrait acétonique, l'extrait alcoolique.

On sépare les cires ; on isole les corps saponifiables solubles dans l'alcool ; on dose les résines saponifiables, les matières insaponifiables (dosage des asphaltes), les corps insolubles dans l'alcool (huiles végétales et minérales), l'extrait chloroformique à froid, le soufre dans l'extrait chloroformique, l'extrait chloroformique à chaud (caoutchouc non vulcanisé ou dévulcanisé), l'extrait potasso-alcoolique (factices et soufre dans l'extrait), la perte à la soude alcoolique (méthode de la Marine nationale), l'extrait aqueux (amidon et sucres de caoutchouc ou inosites), le sulfure d'antimoine.

Densité. — On emploie la méthode de la balance, et l'on opère à 15°.

On pèse le corps dans l'air, puis dans l'eau distillée, en le suspendant au crochet d'un des plateaux de la balance.

Soit P le poids du corps dans l'air et p le poids du corps dans l'eau ;

on aura : $$\text{Densité} = \frac{P}{P - p}.$$

Cendres. — Ce dosage indique approximativement la charge minérale contenue dans l'échantillon, car le soufre part sous

forme de SO^2 ; la poudre de liège, la cellulose, l'amidon sont détruits.

On réduit le caoutchouc en poudre très fine ; on le sèche à l'étuve à 80° ; on en pèse 0 gr. 5 ou 1 gr. dans une capsule tarée, et l'on calcine très lentement ; on laisse refroidir, et l'on pèse. Du poids total il suffit de retrancher le poids de la capsule pour avoir le poids des cendres de 0 gr. 5 ou 1 gr.

Dosage du soufre total à l'état de SO^4Ba. — Peser 0 gr. 5 de caoutchouc finement pulvérisé dans une capsule de platine tarée ; détruire la matière organique avec AzO^3H fumant, qu'on verse goutte à goutte ; laisser en contact pendant 1/2 heure et évaporer 3 fois à siccité au bain-marie en ajoutant chaque fois AzO^3H ; ajouter 3 ou 4 gouttes d'alcool pur, pour détacher la matière qui adhère aux parois de la capsule ; ajouter le mélange fondant composé de 3 parties de nitrate de potasse et 5 parties de carbonate de soude et séché à 150° ; mélanger intimement et sécher à fond pendant 2 heures à 150° ; faire fondre sur un bec Bunsen, en recouvrant d'une autre capsule pour éviter les projections ; chauffer d'abord très lentement, puis augmenter graduellement, pendant 3 heures, jusqu'à fusion complète ; introduire la capsule dans un bécher à-demi rempli d'eau distillée froide ; chauffer au bain-marie pendant 4 heures pour détacher la matière minérale ; nettoyer la capsule ; filtrer ; laver à l'eau distillée bouillante ; neutraliser le filtrat avec HCl pur et évaporer à siccité au bain-marie dans une capsule de porcelaine de 250 cc. ; ajouter à nouveau 10 cc. d'HCl et évaporer à siccité ; ajouter enfin 2 cc. d'HCl et de l'eau bouillante ; filtrer et laver jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation avec le nitrate d'argent (indice de Cl) ; précipiter à chaud, par $BaCl^2$ bouillant, à raison de 10 cc. de $BaCl^2$ à 5 p. 100 dans 50 cc. d'eau pour les caoutchoucs *souples*, et de 20 cc. de $BaCl^2$ pour les caoutchoucs *durcis* ; chauffer au bain-marie pendant 2 heures ; filtrer ; laver à l'eau bouillante ; calciner dans un creuset de platine taré et peser.

On aura :

Soufre total p. 100 = Poids de $SO^4Ba \times 2 \times 0{,}a37 \times 100$.

Dosage du soufre des sulfates. — On place les cendres ou la charge dans un creuset de 100 cc., et l'on attaque par 10 gr. d'AzO^3H fumant saturé de brome ; on évapore à siccité au bain-marie, et l'on ajoute le mélange fondant indiqué pour le soufre total et dans les mêmes proportions ; on chauffe à fusion complète sur un bec Bunsen pendant 3 heures ; on dissout le produit dans l'eau

distillée froide ; on filtre ; on acidule par HCl ; on évapore 3 fois au bain-marie. et l'on précipite SO^4H^2 par $BaCl^2$ bouillant.

Le soufre des sulfates p. 100 = Poids de $SO^4Ba \times 0{,}137 \times 100$.

Dosage du soufre combiné au caoutchouc. — On l'obtient par différence ; il est égal à la différence entre le soufre total et le soufre libre dans l'extrait acétonique.

(A suivre).

Nouveau procédé de dosage des chlorures dans le sang,

Par M. Marcel Ducardin, Ingénieur chimiste.

Le procédé classique de dosage des chlorures dans le sérum sanguin, par dessiccation en présence du carbonate de soude et destruction de la matière organique par le nitrate de soude, n'est pas sans présenter quelques inconvénients. Outre qu'il est très long, il nécessite de nombreuses manipulations, qui sont autant de causes d'erreur.

Les nombreuses expériences que nous avons faites nous ont montré qu'on peut avantageusement remplacer ce procédé par la méthode suivante : 10 cc. de sérum sont traités par un volume égal de solution d'acide trichloracétique à 20 p. 100, afin de précipiter toutes les matières albuminoïdes ; on mélange intimement dans une capsule de porcelaine à l'aide d'un agitateur de verre, et l'on jette sur un petit filtre sans pli placé sur un entonnoir à longue douille, 10 cc. de filtrat (qui correspondent à 5 cc. de sérum), prélevés avec une pipette graduée, sont introduits dans une fiole conique et traités par 15 cc. de solution déci-normale de nitrate d'argent ; on ajoute 25 cc. d'eau distillée, 5 cc. d'AzO^3H et 5 cc. de solution d'alun de fer à 10 p. 100, et l'on titre l'excès d'argent au moyen de la solution déci-normale correspondante de sulfocyanure de potassium par le procédé habituel.

Si N est le nombre de cc. de sulfocyanure employé, la quantité de chlorures par litre de sérum, exprimée en chlorure de sodium, sera :

$$\frac{(15 - N)\ 0.00585 \times 1000}{5}$$

Remarque. — Il arrive que certaines solutions d'acide trichloracétique peuvent renfermer soit de l'acide chlorhydrique libre, soit des chlorures ; aussi est-il indispensable de faire parallèlement un dosage de correction sur 5 cc. de solution et d'en tenir compte dans le calcul.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de la théobromine dans le cacao. — M. DEBOURDEAU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 mai 1917). — Nous avons publié dans ce Recueil (1917, p. 114) l'analyse sommaire d'un procédé de dosage de la théobromine dans le cacao proposé par M. Débourdeau. Voici les détails du mode opératoire adopté par l'auteur.

On prend 100 gr. de cacao, qu'on triture au mortier avec 40 gr. d'eau distillée (le chloroforme phénolique ne dissout la théobromine qu'à la condition que le cacao soit humide). Le cacao humide est introduit dans un ballon d'un litre avec un mélange de 60 gr. de phénol neige et 340 gr. de chloroforme ; on relie le ballon à un réfrigérant à reflux, et l'on maintient le chloroforme en ébullition pendant 2 heures ; après refroidissement, on filtre sur un entonnoir à vide de 12 centim. de diamètre, en projetant tout le contenu du ballon dans l'entonnoir, puis on lave au chloroforme ; on retire le résidu de l'entonnoir pour le replacer dans le ballon et lui faire subir pendant une heure le même traitement que précédemment avec le réfrigérant à reflux, après avoir ajouté dans le ballon 300 gr. de chloroforme et 50 gr. de chloroforme phéniqué à 15 p. 100 ; après refroidissement, on filtre ; on lave et l'on refait une nouvelle décoction d'une heure avec 300 gr. de chloroforme ; on filtre de nouveau ; on réunit les liqueurs chloroformiques, qu'on filtre sur un filtre ordinaire ; on recueille le filtratum dans une fiole conique de 2 litres ; après un repos de 12 heures, on filtre ces liqueurs pour séparer les débris de cacao qui auraient pu être entraînés ; on lave au chloroforme.

On distille lentement le chloroforme, en ayant soin de le chasser complètement ; après refroidissement, on ajoute à l'acide phénique qui reste comme résidu 900 gr. d'éther à 65° Bé ; on agite et on laisse reposer pendant une nuit ; la théobromine se précipite, tandis que la caféine, les matières grasses et la plus grande partie de la matière colorante restent en solution ; on décante l'éther ; on recueille le précipité de théobromine sur un filtre ; on lave le vase conique et la théobromine avec quelques cc. d'éther pour les débarrasser complètement du phénol ; on replace la théobromine dans le vase conique avec 20 gr. de SO^4H^2 pur à 66° Bé et 140 gr. d'eau ; on fait bouillir pendant 10 minutes ; on filtre la solution bouillante dans un vase conique d'un litre contenant 250 cc. d'ammoniaque pure à 22° Bé .

Le vase conique de 2 litres et le filtre sont lavés une première fois avec une solution de 7 gr. 50 de SO^4H^2 à 66° Bé dans 142 gr. 50 d'eau, et une deuxième fois par 150 gr. d'eau bouillante additionnée de 30 gouttes de SO^4H^2 ; on verse alors ces liquides dans le vase conique d'un litre.

On ajoute 3 gr. de nitrate d'argent à la solution ammoniacale ainsi obtenue ; on transvase dans une capsule de porcelaine, et l'on évapore au bain-marie jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale ; on amène le volume du liquide à 500 cc. ; on entraîne sur un filtre le précipité de théobromine argentique ; on lave ce précipité, ainsi que la capsule, avec 250 cc. d'eau environ, afin d'éliminer le plus possible le sulfate d'ammoniaque ; on place le filtre contenant le précipité dans un vase conique d'un litre avec 50 cc. d'eau.

Pour décomposer la théobromine argentique et chasser l'air du vase conique, on remplit celui-ci d'hydrogène sulfuré, sans que le tube d'arrivée du gaz touche au liquide, et l'on maintient le contact du gaz pendant une nuit, en ayant soin de bien boucher le vase conique ; on ajoute alors 600 gr. d'alcool amylique, et l'on distille lentement avec le tube de Vigreux environ 200 cc. d'un mélange d'eau et d'alcool amylique ; on atteint alors une température de 127-128°.

On filtre l'alcool amylique bouillant dans un bécher conique maintenu au bain-marie ; on lave le vase conique et le filtre deux fois avec 100 gr. d'alcool amylique bouillant ; on abandonne le filtratum dans un endroit frais à 15° environ pendant 36 heures ; on filtre l'alcool amylique sur filtres équilibrés, en entraînant la théobromine cristallisée ; on prend le poids de l'alcool amylique filtré pour en déduire la théobromine dissoute, en admettant que 1 kilogr. de cet alcool à 15° dissolvent 0 gr. 20 de théobromine.

On lave les filtres à l'éther à 65° pour chasser tout l'alcool amylique ; on les place à l'étuve 100°, et l'on pèse la théobromine cristallisée. Afin d'avoir la théobromine totale, on ajoute le poids de la théobromine dissoute dans l'alcool amylique.

Si l'on dose la théobromine dans un cacao en renfermant une faible proportion, deux cas peuvent se présenter : ou bien l'on n'est pas prévenu de la faible teneur du cacao en théobromine, et alors il se forme peu de cristaux de théobromine dans la solution amylique ; dans ce cas, on distille de façon à réduire le volume à 100 cc. par exemple, et l'on opère ensuite comme il est dit plus haut ; ou bien on sait que le cacao est pauvre en théobromine ; dans ce cas, tout en conservant la même quantité d'acide phénique, on augmente la quantité de chloroforme de la liqueur d'épuisement ; avec celle-ci, on épuise successivement 2, 3, 4 ou 5 prises de 100 gr. de cacao. On termine ensuite comme ci-dessus.

Si le cacao renferme du beurre de cacao, il n'est pas nécessaire de les en débarrasser avant de doser la théobromine ; M. Débourdeaux a constaté, en opérant sur des cacaos contenant 25 p. 100 de beurre et sur des résidus en renfermant 70 à 80 p. 100, que, en utilisant la méthode ci-dessus décrite, on obtenait des résultats identiques avant ou après élimination du beurre.

Procédé pour rendre plus sensibles les réactions colorées. — M. G. LE ROY (*Annales des falsifications* de mai-juin 1917). — En analyse chimique, on utilise assez fréquemment certaines réactions colorées, et l'on sait que ces réactions ne se produisent plus d'une façon apparente lorsque le liquide sur lequel on opère contient de trop faibles proportions du corps à mettre en évidence ; c'est ainsi que le réactif ioduro-amidonné, dont on se sert pour rechercher le chlore libre, ne donne plus d'une façon perceptible la coloration bleue caractéristique lorsque la quantité de chlore dissous n'atteint pas 5 centièmes de milligr. par litre. C'est ce qu'on appelle la limite de sensibilité du réactif.

Afin d'obvier à cet inconvénient, on peut, dans certains cas, recourir à une concentration du liquide contenant le corps à rechercher, mais cette concentration est quelquefois impossible soit parce que le corps dissous peut disparaître, soit parce qu'on ne dispose pas d'une quantité suffisante de liquide, soit enfin parce que le temps fait défaut.

On renforce la sensibilité du réactif en recourant à un artifice consistant à concentrer le liquide à analyser en l'additionnant d'une quantité connue de la substance recherchée. Si l'on a, par exemple, à rechercher le chlore dans une eau javellisée et si les traces de chlore qui existent dans cette eau ne correspondent qu'à 25 millièmes de milligr. par litre, le réactif ioduro-amidonné ne donnera aucune coloration, mais si l'on ajoute à l'eau qu'on doit examiner une certaine quantité d'eau additionnée de 25 millièmes de milligr. de chlore actif par litre, on a constitué ainsi une prise d'essai qui contient 5 centièmes de milligr. par litre et qui permet au réactif de produire son effet.

Si la substance contenue dans le liquide est suffisamment stable, on peut procéder autrement ; on introduit dans le liquide des traces d'un colorant approprié, destinées à constituer un fond de coloration chimiquement inerte et qui, par lui-même invisible, sera apte, en s'ajoutant physiquement à la coloration latente produite par l'addition du réactif sur la substance cherchée, à provoquer la visibilité de la coloration totale.

Dans le même ordre d'idées, on pourra encore employer des vases à précipiter dont le verre sera imperceptiblement coloré de la teinte appropriée, ou encore utiliser un verre oculaire remplissant les mêmes conditions.

Recherche de la cryogénine dans l'urine. — M. J. MUELLER (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 juillet 1917). — Depuis qu'il a signalé l'analogie qui existe, selon lui, entre les urines à pigment jaune anormal et les urines à cryogénine (1),

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1916, p. 80.

M. Justin Mueller a cherché un réactif spécifique de ce corps. Il a essayé deux réactions indiquées par M. Denigès, l'une consistant en une coloration rouge-saumon au contact de l'acétate mercurique, l'autre consistant en une coloration jaune de chrome lorsqu'on met la cryogénine en présence du bioxyde de manganèse ou du bioxyde de plomb et de quelques gouttes de sous-acétate de plomb, en opérant en milieu alcalin. Cette dernière réaction est peu nette, et il est assez difficile d'en saisir le terme, la teinte obtenue étant sensiblement la même que celle qui se produit lorsqu'on ajoute directement un alcali à l'urine. Par contre, la première réaction est très nette, surtout si l'on emploie une solution relativement concentrée d'acétate mercurique. On opère de la façon suivante : on prend dans un tube 10 cc. d'urine, qu'on dilue avec 10 cc. d'eau ; on ajoute 1 cc. d'acétate mercurique en solution au cinquième ; si l'urine contient de la cryogénine, même en traces infimes, il se forme un précipité rouge-saumon très caractéristique.

Le bleu de méthylène, réactif très sensible pour caractériser l'acide picrique dans les urines. — M. ROZIER (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mars-avril 1917). — La réaction que donne le bleu de méthylène au contact de l'acide picrique ou de son dérivé, l'acide picramique, est connue depuis longtemps et a été signalée par Swoboda, Pognan et Sauton, Murat et Durand, Brulé, Javillier et Baecheroot, mais ces auteurs parlent de précipité obtenu, ce qui suppose une notable quantité de produits en présence ; or, avec des traces d'acide picrique ou d'acide picramique, non seulement il n'y a pas de précipité, mais il n'y a pas même de combinaison colorée *apparente*.

Le bleu de méthylène constitue néanmoins un réactif de l'acide picrique ou de l'acide picramique si l'on suit le mode opératoire suivant : dans un tube à essais, on verse 3 à 4 cc. d'urine, puis une goutte de solution de bleu de méthylène à 0,50 p. 100 ; il se produit une coloration plus ou moins verte ou bien le mélange reste bleu ; on ajoute 1 cc. de chloroforme, et l'on agite légèrement ; ce dernier se sépare coloré en vert si l'urine contient de l'acide picrique ou de l'acide picramique, tandis qu'il est bleu en l'absence de l'acide picrique ou de l'acide picramique.

Si l'urine contient des pigments biliaires ou seulement de l'urobiline, le chloroforme se sépare coloré en vert ; on élimine toute cause de confusion en déféquant préalablement l'urine par un dixième de son volume d'acétate neutre de plomb ; on filtre, et l'on opère sur le filtratum comme il a été dit plus haut.

Cette réaction colorée permet de déceler la présence d'une quantité d'acide picrique ne dépassant pas 2 milligr. par litre ; elle a permis à M. Rozier de suivre l'élimination dans l'urine d'un

simulateur aussi exactement que les réactions de Le Mithouard et de Derrien ; elle était encore franchement positive trois semaines après l'ingestion d'acide picrique, alors que la couleur de l'urine semblait normale. Elle a été constamment négative avec les urines des malades ayant absorbé des médicaments susceptibles d'influencer la couleur de l'urine (rhubarbe, séné, salol).

Dosage colorimétrique de l'acide picrique et de ses dérivés dans les liquides de l'organisme. — M. X. LAPORTE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1917, n° 3). — Le procédé que propose l'auteur pour effectuer le dosage colorimétrique de l'acide picrique et de l'acide picramique dans les liquides de l'organisme repose sur la réaction de Le Mithouard, c'est-à-dire sur l'action réductrice exercée par les sels ferreux, en milieu tartrique, sur les deux acides en question, lesquels sont transformés en un même dérivé amidé, le diaminonitrophénol, dont la solution ammoniacale est colorée en rouge-cerise intense.

Afin de se rendre compte de l'exactitude de sa méthode, M. Laporte a effectué le dosage colorimétrique de l'acide picrique en opérant sur des solutions de titre connu, et il a constaté que la quantité d'acide picrique contenue dans ces solutions était intégralement retrouvée.

Il a appliqué sa méthode à des solutions provenant de l'épuisement d'organes et de liquides pathologiques (sang et urine) d'animaux et de malades ayant absorbé de l'acide picrique. Les résultats obtenus ont permis de suivre l'élimination du produit et d'en faire le dosage jusqu'aux dernières traces.

Voici comment il convient d'opérer : après avoir amené la solution d'acide picrique à titrer à une concentration telle qu'elle en contienne approximativement 1 centigr. par litre et après avoir neutralisé exactement cette solution, qui est parfois acide, avec quelques gouttes de soude caustique N/10, on prend, dans un tube à essai, un volume déterminé de cette solution ; d'autre part, on prend, dans un tube semblable, un volume également déterminé d'une solution titrée d'acide picrique ; on ajoute dans chacun de ces tubes 0 cc. 5 de réactif ferreux et 1 cc. 5 d'ammoniaque pour 10 cc. de solution à titrer ; on agite ; on laisse reposer pendant quelques minutes, et l'on effectue le dosage colorimétrique. Autant que possible l'opération doit être conduite rapidement parce que l'intensité de la coloration s'atténue avec le temps : d'ailleurs, cette diminution de la coloration se produit parallèlement dans le tube contenant la solution de titre connu.

M. Laporte a pu, par cette méthode, doser des quantités d'acide picrique voisines de 1/20 de milligr.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'acide picrique par le chlorure de titane. — MM. A. ROON et F. OGILVIE (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 213). — Le procédé proposé par les auteurs repose sur les propriétés réductrices du chlorure de titane $TiCl^3$ à l'égard de certains groupements organiques nitrés et azoïques.

Le réactif qu'ils utilisent est obtenu en préparant une solution de chlorure de titane au cinquième avec HCl ; on fait bouillir ; après refroidissement, on ajoute de l'eau distillée en proportion convenable. On conserve cette solution en présence de l'hydrogène, et on la titre de temps en temps de la façon suivante : on dissout 3 gr. de sulfate ferreux ammoniacal dans 100 cc. d'une solution cinq fois normale de SO^4H^2, et l'on ajoute de l'eau distillée pour compléter 250 cc. Un volume connu de cette solution est oxydé exactement par une solution N/20 de permanganate de potassium, puis réduit par le réactif au chlorure de titane dans un courant d'acide carbonique, en présence du sulfocyanure d'ammonium ou de potassium comme indicateur. La couleur rouge disparaît lorsque la réduction du sel ferrique est complète.

Pour doser une solution aqueuse d'acide picrique contenant, par exemple, 0 gr. 50 d'acide picrique par litre, on prend 25 cc. de cette solution, qu'on porte à l'ébullition avec HCl ; on ajoute du chlorure de titane en excès ; après refroidissement, on dose l'excès de réactif à l'aide d'une solution titrée de sulfate ferreux ammoniacal en présence du sulfocyanure d'ammonium ; deux dosages, pratiqués par les auteurs dans ces conditions, ont permis de retrouver une quantité d'acide picrique correspondant à 0 gr. 4953 et 0 gr. 4926.

Si l'on veut doser l'acide picrique dans une solution à 2 p. 100, on prend 50 cc. de cette solution ; on la dilue de manière à obtenir 1 litre de solution, dont on prélève 25 cc. ; on opère sur ces 25 cc. comme il a été dit ci-dessus.

Phytine et acide phytique — M. G. CLARKE (*Journal of the chemical Society*, 1914, p. 535). — On donne le nom de *phytine* à une substance blanche, amorphe, découverte en 1914 par Palladin dans les graines d'un certain nombre de plantes, renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, du phosphore, du calcium et du magnésium et fournissant par hydrolyse sous pression, en présence d'acides minéraux, de l'inosite et de l'acide phosphorique.

Les auteurs qui ont étudié la phytine l'ont obtenue par des procédés différents, ce qui permet de supposer qu'ils ont eu entre les mains des produits non identiques.

Schulz et Winterstein l'ont préparée, en 1896, en traitant les graines déshuilées de moutarde *(Sinapis nigra)* par une solution de chlorure de sodium, coagulant les albumines par la chaleur, filtrant après refroidissement, précipitant la phytine en chauffant et filtrant le mélange bouillant, la phytine étant moins soluble à chaud qu'à froid.

Winterstein a épuisé les graines de moutarde par l'acide acétique dilué et précipité par l'ammoniaque.

Posternak a pratiqué, en 1903, l'épuisement à l'aide de l'acide chlorhydrique dilué ; il a ensuite traité la solution par un sel de cuivre, qui a précipité la phytine ; il a décomposé le précipité par l'hydrogène sulfuré et obtenu une phytine soluble dans l'eau, tandis que celle de Schulz et Winterstein était insoluble dans ce véhicule.

G. Clarke a repris l'étude de la phytine ; il a employé des graines de moutarde de l'Inde (mélange de graines de *Brassica juncea* et de *Brassica campestris)* ; il a traité ces graines déshuilées par l'acide acétique à 4,5 p. 100 ; il a fait bouillir la solution pendant 24 heures, puis filtré pour séparer les protéines coagulées ; il a alcalinisé par l'ammoniaque, et il a porté à l'ébullition ; il a séparé le précipité, composé de phytine impure ; il l'a dissous dans l'acide acétique à 8 p. 100 ; il a filtré et fait bouillir ; il a ajouté de l'ammoniaque au liquide bouillant et obtenu un précipité blanc de phytine renfermant des phosphates ; il a redissous dans l'acide à 8 p. 100 et précipité de nouveau par l'ammoniaque ; ces opérations, plusieurs fois répétées, ont permis d'obtenir la phytine pure. Le rendement varie entre 0,38 et 0,57 p. 100.

Cette phytine est constituée par une poudre blanche et amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux dilués, dans l'acide acétique dilué et précipitant de ses solutions à l'ébullition ; le précipité ainsi formé se redissout après refroidissement.

La phytine ne renferme pas d'azote ; Clarke lui attribue la formule $C^{12}H^{22}O^{44}P^{10}Ca^{7}Mg$; elle donne un précipité jaune avec le molybdate d'ammoniaque.

Elle se décompose, au contact des acides minéraux, en inosite et acide phosphorique.

Acide phytique. — L'acide phytique est obtenu à l'aide de la phytine, de laquelle le calcium et le magnésium ont été éliminés. Pour le préparer, Clarke dissout la phytine dans l'acide acétique et traite ensuite par l'extrait de Saturne ; il décompose le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, après l'avoir lavé ; il chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré ; il précipite ensuite par l'acétate de cuivre ; il recueille le sel de cuivre, qu'il lave et décompose par l'hydrogène sulfuré ; il obtient ainsi un liquide acide,

qu'il évapore en consistance sirupeuse et qu'il additionne d'alcool à 95° ; il filtre et sépare la liqueur alcoolique ; il dissout le précipité dans l'eau, traite de nouveau la solution par l'acétate de cuivre, décompose le sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré, évapore la solution en consistance sirupeuse et l'additionne d'alcool ; il répète ces traitements jusqu'à ce qu'il obtienne un produit intégralement soluble dans l'alcool ; finalement, il réunit les liqueurs alcooliques et les évapore sous pression réduite, et il pratique la dessiccation dans le vide sulfurique. Il obtient ainsi un acide dépourvu de calcium et de magnésium.

Cet acide est un mélange de deux acides ; en effet, si on le fait dissoudre et si l'on ajoute à la solution de la strychnine récemment précipitée, on obtient, par concentration de la liqueur, une cristallisation en aiguilles de phytate de strychnine fondant à 203-204° ; en filtrant pour séparer le phytate de strychnine et en concentrant le filtratum, on obtient un autre sel de strychnine cristallisé, qui est du phosphate de strychnine, fondant à 252-253°.

Dans le phytate de strychnine, la strychnine et le phosphore sont entre eux dans le rapport d'une molécule d'alcaloïde pour un atome de phosphore.

L'acide phytique ou acide inosite-phosphorique peut fournir un sel complexe de calcium et de magnésium dont la composition répond à la formule de la phytine ($C^{12}H^{22}O^{44}P^{10}Ca^{7}Mg$).

Cet acide est bien un acide inosite-phosphorique, puisque, par hydrolyse du phytate d'ammoniaque à l'aide de SO^4H^2, on obtient de l'inosite cristallisée.

Caractérisation du trinitrotoluol dans les urines. — M. B. MOORE (*Pharmaceutical Journal*, 1917, I, p. 9). — Le trinitrotoluol est toxique, et il y a lieu d'analyser les urines des ouvriers travaillant dans les usines qui le fabriquent ou qui l'emploient.

Si l'on agite avec de l'éther une urine dans laquelle on a ajouté du trinitrotoluol, on peut en extraire cette substance en nature. Il n'en est pas de même si le trinitrotoluol a été absorbé ; dans ce cas, le produit qu'on sépare à l'aide de l'éther est une combinaison qu'il faut traiter par un acide pour libérer le trinitrotoluol.

Pour caractériser le trinitrotoluol, on prend 12 cc. 5 d'urine, à laquelle on ajoute un volume égal de SO^4H^2 au cinquième ; on agite ce mélange avec 10 cc. d'éther ; on décante la solution éthérée, qu'on lave avec 25 cc. d'eau ; on ajoute à la solution ainsi obtenue 5 cc. d'une solution alcoolique de potasse à 4 ou 5 p. 100 ; en présence du trinitrotoluol, il se produit immédiatement une coloration dont l'intensité varie suivant la proportion de trinitrotoluol et qui est très fugace.

Recherche simple de la saponine. — M. E. MÜLLER-HÖSSLY (*Travaux de chimie du Service suisse de l'hygiène publique*, 1917, p. 113). — La méthode consiste à rechercher de petites quantités de saponine ajoutées dans la limonade ou la bière en faisant mousser le liquide et en recueillant à part cette mousse dans laquelle s'est concentrée la saponine; on essaye alors son pouvoir hémolytique sur une solution de sang dans du sérum physiologique. Pour les limonades, on part de 500 cc (1000 cc. pour celles qui moussent très peu), qu'on neutralise à la phénolphtaléine ; on les met dans un bécher de 1000 cc. surmontant un entonnoir; on y fait passer un courant d'air lent jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de mousse ; on prend 1 cc. du liquide fourni par la mousse ; on le mélange avec 1 cc. de solution de sang (1 cc. de sang défibriné + 99 cc. de solution physiologique de chlorure de sodium), et l'on vérifie l'activité hémolytique. Pour le contrôle, on essaie de même 1 cc. du résidu et 1 cc. de la limonade originale. Le résidu ne doit présenter aucun pouvoir hémolytique. La quantité de mousse constitue une indication de la quantité de saponine présente. Pour les bières, on part de 500 cc., qu'on neutralise au papier de tournesol jusqu'à coloration bleue nette. On n'emploie, pour l'essai, que les 5 premiers cc. passés; on opère ensuite comme plus haut. P. H.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Société de Chimie industrielle. — La séance d'inauguration des travaux de la Société de Chimie industrielle aura lieu le samedi 16 mars, à 2 heures 1/2, dans la grande salle de l'Hôtel Continental, sous la présidence de M. Clémentel, ministre du Commerce. Des communications originales seront présentées par M Masse, président du Syndicat professionnel de l'industrie du gaz, sur *l'organisation économique* et *la production industrielle*, et M. Matignon, professeur au Collège de France, sur la *Synthèse de l'ammoniac avant Haber*.

La question de l'utilisation industrielle de l'alcool.— La Foire de Lyon crée, pour être distribués en 1918, des prix destinés à récompenser les adhérents qui auront exposé les meilleurs appareils nouveaux pour l'utilisation industrielle de l'alcool (éclairage, chauffage, moteurs).

Ces prix, dont le montant pourra s'élever à vingt mille francs, seront distribués en totalité ou par fractions, suivant le mérite des inventeurs, par un jury composé d'industriels et de savants.

L'étude de ce jury portera aussi sur les moyens de dénaturer l'alcool par les meilleurs procédés, soit en ce qui concerne les prix de revient, soit en ce qui concerne les inconvénients de la combustion (mauvaise odeur, insécurité).

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouveaux procédés de dosage du cuivre, du zinc, du cadmium, du nickel et du cobalt,

Par M. Adolphe Carnot.

Ces métaux présentent, comme on sait, un caractère commun, très important pour l'analyse. Ils sont, comme on dit par abréviation, solubles dans l'ammoniaque, c'est-à-dire que leurs sels forment, avec les sels ammoniacaux, des sels doubles qui ne sont pas décomposés par l'ammoniaque. En conséquence, leurs solutions acides n'éprouvent aucune précipitation lorsqu'on y verse de l'ammoniaque en excès, dont une partie forme des sels doubles de ce genre.

Lorsqu'il n'y a pas de composé ammoniacal, leurs solutions sont précipitées par les carbonates alcalins.

On peut s'étonner que cette réaction ne soit pas utilisée pour leur dosage, qui en serait simplifié ; mais l'exclusion de ces réactifs est motivée par une observation importante, faite depuis longtemps : c'est que le précipité fourni par eux ne serait pas complet et qu'il serait impur.

On trouve, en effet, consigné dans les ouvrages (1) de deux anciens maîtres en analyse minérale, Henri Rose et E. Rivot, que : 1° la précipitation est incomplète ; car on retrouve dans le liquide une quantité du métal d'autant plus importante que l'excès du carbonate alcalin est plus grand ; 2° le précipité contient une quantité notable d'alcali, qu'on ne peut enlever pratiquement par des lavages prolongés.

Cela paraît d'autant plus regrettable qu'on pourrait trouver, dans un mode de précipitation aussi simple et aussi rapide, de sérieux avantages, entre autres celui d'éviter l'emploi de réactifs sulfurés, qui sont une gêne au voisinage de certaines industries.

Pour éviter les deux causes d'erreurs signalées, j'ai pensé qu'il était nécessaire de changer la nature du milieu au sein duquel se fait la précipitation, et j'ai profité de l'observation suivante : ayant eu l'occasion de dissoudre par l'ammoniaque une

(1) Henri Rose, *Chimie analytique*, éd. fr., 1859-1862. — E. Rivot, *Docimasie*, t. III et IV, 1864.

certaine quantité d'hydrate de zinc, je remarquai que la solution était entièrement précipitée par l'addition de carbonate de sodium suivie d'ébullition. Je renouvelai l'essai sur l'hydrate ou l'hydrocarbonate de cuivre, et j'obtins encore une précipitation complète. Les résultats furent étendus aux autres métaux du même groupe, notamment au nickel. Je fus ainsi amené à formuler une méthode nouvelle de précipitation applicable à ces divers métaux, et je m'en suis servi assez souvent pour pouvoir la recommander comme fournissant un dosage rapide, sans erreur systématique résultant de perte de matière ou de surcharge, et se prêtant à certaines séparations nouvelles entre quelques-uns des métaux du même groupe.

Voici la marche générale à suivre :

On doit être certain que la solution, neutre ou acide, ne contient pas de sel ammoniacal ; sinon, il faut commencer par chasser l'ammoniaque, ce qu'on peut faire en évaporant à siccité, calcinant légèrement et redissolvant par quelques gouttes d'acide et un peu d'eau.

La solution est neutralisée à froid par le carbonate de sodium en excès modéré, mais sensible. On s'assure qu'il y a réellement excès de réactif, soit au moyen du papier de tournesol, qui, rougi par la liqueur au début, doit être, au contraire, après addition du carbonate, immédiatement ramené au bleu, soit en observant la partie du liquide, qui, après agitation et repos, doit devenir limpide et n'être aucunement troublée par une addition nouvelle du même réactif.

Un excès de carbonate alcalin est indispensable pour que l'ammoniaque ajoutée ensuite ne trouve plus dans la liqueur de sel métallique, avec lequel il y aurait formation d'un sel double non précipitable.

On verse alors, avec précaution, de l'ammoniaque (ou quelquefois du carbonate d'ammonium) dans la solution encore peu étendue au sein de laquelle s'est faite la première précipitation. Le réactif ammoniacal, introduit par petites quantités à la fois, dissout le précipité très facilement s'il s'agit du zinc ou du cuivre, plus lentement pour le nickel et le cobalt s'ils sont en quantité importante. Autant que possible, on ne met d'ammoniaque que la quantité à peu près nécessaire pour la dissolution.

On ajoute une quantité d'eau suffisante pour avoir un volume total de 150 à 200cc. pour 0 gr. 30 à 0 gr. 50 de métal environ ; on chauffe à l'ébullition, qu'on maintient assez tranquille pendant toute la durée de la précipitation. Celle-ci se fait d'autant plus

rapidement que l'excès du réactif ammoniacal est moindre ; elle s'achève quelquefois en 5 minutes, surtout avec l'ammoniaque seule ; elle dure davantage avec le carbonate ; elle se prolonge d'autant plus qu'il y a un plus grand excès du réactif ; il arrive souvent alors qu'il se dépose, sur la paroi interne du vase dans lequel se fait l'ébullition, un enduit adhérent, qu'il est difficile d'enlever autrement que par dissolution.

Lorsque la limpidité et la décoloration de la liqueur indiquent que la précipitation est terminée, on décante sur un filtre pour éviter des pertes accidentelles, et, avant d'aller plus loin, on s'assure, par l'essai au sulfure d'ammonium d'une partie du liquide, qu'il n'y reste aucune trace du métal ; on active alors la décantation, en lavant à l'eau pure le dépôt, qu'on recueille directement dans une capsule tarée, afin d'éviter, lors de la calcination, toute réduction et volatilisation au contact d'un filtre carbonisé, s'il s'agit du zinc ou du cadmium. On peut recevoir le dépôt sur un filtre, si l'oxyde est irréductible et fixe, comme ceux de cuivre ou de nickel.

La précipitation dans le liquide bouillant peut avoir donné, selon la nature du métal et celle du réactif ammoniacal, soit un oxyde, comme celui de cuivre, soit un hydrate ou un hydrocarbonate, comme ceux de zinc et de nickel, soit un carbonate neutre, comme celui de cadmium, comme il sera dit plus loin.

La calcination à l'air de ces composés fournit, en général, des oxydes de composition constante et bien connue, qu'il suffit de peser pour avoir le dosage exact ; mais quelquefois il peut être préférable de les soumettre à la réduction par l'hydrogène au rouge, afin de peser le métal lui-même à l'état de pureté.

S'il s'est formé un enduit adhérent au vase, on le dissout à l'aide d'un peu d'AzO^3H dilué et chaud, qu'on reçoit dans une capsule tarée ; on ajoute une ou deux gouttes de SO^4H^2 ; on évapore à siccité et l'on calcine pour peser le sulfate neutre. Dans le cas où il n'y aurait dans le filtre qu'un très petit précipité, on le traiterait de la même façon, et l'on réunirait les deux liquides, pour les évaporer ensemble et avoir, en une seule pesée, tout le métal à l'état de sulfate ; le poids de ce sel, très supérieur à celui de l'oxyde métallique correspondant, a l'avantage de fournir un dosage plus précis.

Je dois maintenant indiquer, pour chacun des métaux du groupe, la nature et les caractères des précipités obtenus dans l'application du procédé qui vient d'être décrit.

1° *Cuivre.* — Le carbonate de sodium, en décomposant les

solutions cuivriques exemptes de sels ammoniacaux, donne, à froid, un précipité d'un bleu-vert, qui est un hydrocarbonate ou carbonate basique, de composition variable. L'ébullition le transforme en un oxyde cuivrique d'un noir-brun, renfermant toujours quelques centièmes d'alcali ; la liqueur, filtrée après la précipitation à froid ou à chaud, contient plus ou moins de cuivre et se colore en noir par le sulfure d'ammonium.

L'hydrocarbonate formé à froid se dissout très aisément dans le liquide qui l'entoure, lorsqu'il est additionné avec précaution d'ammoniaque ou de carbonate d'ammonium. Les liqueurs sont bien limpides et de teintes bleues différentes ; chauffées à l'ébullition, elles produisent rapidement des précipités noirs d'oxyde cuivrique pur, d'aspect cristallin ou pailleté ; les dépôts obtenus sont noirs, sans la teinte brune qui accuse la présence d'alcali (1); la solution, devenue incolore, décantée ou filtrée, n'est ni troublée, ni colorée par l'addition de sulfure d'ammonium. Le dosage du cuivre peut se faire par simple calcination, à l'état de CuO ; s'il y a quelque peu d'enduit brunâtre dans la fiole, on fait le dosage à l'état de $CuSO^4$.

2° *Zinc.* — Le précipité formé dans une solution de zinc, exempte de tout sel ammoniacal, est un hydrocarbonate blanc, gélatineux ; il faut s'assurer que la solution est devenue basique avant d'y introduire le réactif ammoniacal en léger excès. Il y a dissolution facile à froid, soit par l'ammoniaque, soit par le carbonate d'ammonium.

Avec le premier de ces réactifs, il se produit, par une ébullition courte ou prolongée selon que l'excès de réactif est petit ou grand, un précipité blanc, très gélatineux, d'hydrate de zinc, qui, retenu sur un filtre, se contracte en petites masses dures et translucides.

Le carbonate d'ammonium, introduit dans la liqueur en présence d'un excès de carbonate de sodium, donne par ébullition du carbonate seul ou mêlé d'hydrate, constituant une poudre blanche plus facile que l'hydrate à retenir sur filtre et à détacher après dessiccation.

On fait le dosage du zinc en brûlant le filtre à part, après l'avoir imprégné d'azotate d'ammonium. On pèse ZnO. S'il n'y a qu'un très petit dépôt sur le filtre, ou s'il s'est formé un enduit blanc dans la fiole, on les dissout ensemble pour les convertir en $ZnSO^4$.

(1) Rivot, *Traité de Docimasie*, t. IV, pp. 20-24.

On peut constater que le liquide filtré, après ébullition avec de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammonium, ne donne, par le sulfure d'ammonium, aucun trouble blanc, ni aucun précipité, même du jour au lendemain ; la précipitation du zinc est donc bien totale.

3° *Cadmium.* — Le carbonate alcalin précipite à froid le cadmium, non pas à l'état de carbonate basique, comme les autres métaux du même groupe, mais à l'état de carbonate neutre, formant un précipité blanc et grenu. Ce carbonate est beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque diluée que le précipité zincique ; en outre, il n'est pas soluble dans le carbonate d'ammonium, lorsque celui-ci ne contient pas d'ammoniaque libre. Dans un mélange des deux réactifs plus ou moins dilués, il se dissout notablement à froid ; mais, par ébullition en présence d'un peu de carbonate de sodium en excès, il est entièrement précipité à l'état de carbonate.

Il peut être pesé à l'état de carbonate neutre blanc, $CdCO^3$, après dessiccation sur filtre ; mais il est, en général, préférable de le séparer du filtre, qu'on brûle à part avec les précautions employées pour le dosage du zinc, et de le calciner au rouge sombre pour le peser à l'état d'oxyde brun, CdO. Le dosage se ferait à l'état de sulfate $CdSO^4$ s'il y avait un enduit blanc dans la fiole ou si la quantité de métal était trop petite pour un bon dosage à l'état de CdO.

4° *Nickel.* — La précipitation par le carbonate de sodium produit un carbonate basique ou hydrocarbonate de nickel, d'un blanc-verdâtre, assez gélatineux et incomplet ; le liquide filtré se colore en noir ou en brun par addition de sulfure d'ammonium. L'hydrocarbonate se dissout dans l'ammoniaque ou dans le carbonate d'ammonium dilué, en formant des solutions bleues de teintes un peu différentes, plus claires que les solutions cuivriques correspondantes.

Ces solutions, chauffées à 100° en présence d'un peu de carbonate de sodium, fournissent un précipité complet, qui est un hydrocarbonate s'il y a excès de carbonate, et un hydrate nickeleux, d'un vert pomme plus franc, si l'ébullition se fait en présence d'ammoniaque libre. Ce précipité est très gélatineux et s'attache facilement aux parois de la fiole. Séché sur filtre, il se contracte beaucoup et forme des masses dures d'un vert clair. La précipitation est complète, car le sulfure d'ammonium ne produit ni trouble, ni coloration dans la liqueur filtrée.

Le précipité, pulvérisé avec les précautions nécessaires et

chauffé au rouge sombre, devient noirâtre ; sa composition est alors comprise entre Ni^3O^4 et NiO ; chauffé au rouge très vif, il arrive à NiO en reprenant sa couleur verte. Le dosage peut être fait à cet état ou à l'état de métal Ni, après réduction au rouge dans un courant d'hydrogène pur et sec.

L'adhérence du précipité hydraté à la paroi du verre peut constituer une difficulté ; il en est de même de la dureté qu'il prend par dessiccation ; on les évite en dissolvant le dépôt lavé et encore humide à l'aide d'un peu de SO^4H^2 dilué et faisant le dosage à l'état de sulfate.

5° *Cobalt.* — La précipitation par le carbonate alcalin produit, à froid, un hydrocarbonate rose, qui, lorsqu'on chauffe le liquide, passe au bleu vif et ensuite au violacé ; la précipitation est incomplète, comme pour le nickel, et le liquide filtré se colore en noir par addition d'un sulfure.

L'hydrocarbonate rose se dissout dans l'ammoniaque en formant une solution rouge qui se modifie peu à peu par oxydation à l'air. Dissous dans le carbonate d'ammonium, il donne une solution plus claire, inaltérée au contact de l'air.

Chauffées à l'ébullition en présence du carbonate alcalin en léger excès, les deux solutions ammoniacales donnent des précipités d'un gris-noir un peu violacé, contenant tout le métal et passant au noir par dessiccation et calcination. La composition des oxydes calcinés est alors voisine de Co^3O^4 ; ils sont ramenés à l'état métallique par calcination au rouge dans l'hydrogène.

Lorsque le *nickel* et le *cobalt* se trouvent ensemble dans une solution acide, sans sel ammoniacal, ils sont précipités à froid par le carbonate alcalin et se redissolvent un peu difficilement dans l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium en faible excès. L'ébullition détermine un précipité qui est d'un vert foncé si la proportion de cobalt est petite, et d'un gris violacé d'autant plus sombre que cette proportion est plus grande par rapport au nickel. Le liquide filtré n'est pas coloré par le sulfure d'ammonium ; la précipitation des deux métaux est donc complète. Le dépôt, reçu sur filtre, séché et calciné, ne fournit cependant pas un dosage satisfaisant, parce que les deux métaux n'arrivent pas au même degré d'oxydation. Mais le dosage peut être fait après leur réduction simultanée dans l'hydrogène au rouge ; la pesée fait connaître alors la somme des poids des deux métaux. Dès lors, il suffit de faire le dosage de l'un des deux ; on choisit, en général, de préférence, celui qu'on sait être en plus petite proportion.

En résumé, la nouvelle méthode de précipitation consiste en

deux opérations, qui se succèdent dans un même vase ; on emploie d'abord le carbonate de sodium à froid, en excès assez faible, mais certain ; puis on redissout le précipité par l'ammoniaque en petit excès (plus rarement par le carbonate d'ammonium), et l'on chauffe à l'ébullition de manière à obtenir la précipitation totale ; on filtre, et on lave à l'eau distillée, chaude ou froide.

Le précipité est un oxyde, un hydrate, un hydrocarbonate (ou, par exception, un carbonate neutre). La calcination le convertit facilement en un oxyde anhydre ou, par réduction, en un métal pur. On peut aussi, surtout lorsqu'il y a peu de matière, le transformer en un sulfate neutre.

J'ajoute que l'état chimique des métaux, dans les précipités obtenus, peut offrir de nouveaux moyens de séparation entre eux.

Détermination de la pureté de l'huile de ricin,

Par M. Chercheffsky, ingénieur-chimiste.

Les articles publiés sur ce sujet par M. Frabot (*Annales de chimie analytique*, 1917, p. 217, et 1918, p. 7) comportent, à notre avis, quelques observations, que nous avons jugé utile de compléter par la publication d'un procédé d'investigation extrêmement simple, rapide et précis.

Les observations que nous a suggérées le travail de M. Frabot sont les suivantes :

1° Les méthodes analytiques classiques utilisées dans l'analyse des corps gras ne permettent point de caractériser d'une façon *précise*, même qualitativement, la présence des huiles étrangères dans les huiles de ricin.

2° Les méthodes fondées sur la différence de solubilité dans des solvants appropriés sont *délicates*, longues et fournissent des résultats incertains, à moins de se trouver en présence de coupages tout à fait grossiers.

La solubilité varie même, pour un même dissolvant, avec l'ancienneté et surtout *l'acidité* de l'huile examinée. Les acides gras sont solubles aussi bien dans l'alcool que dans l'essence, et il est évident que des solutions d'acides gras dans les solvants utilisés possèdent, à l'égard de l'huile de ricin, un pouvoir dissolvant différent et plus élevé que les dissolvants purs.

Quant à l'éther de pétrole, dissolvant choisi par M. Frabot, il présente le très grave inconvénient de ne pas constituer un composé défini et immuable. En effet, il ne suffit pas de définir

un éther de pétrole par ses températures limites de distillation pour pouvoir affirmer la constance du produit, car il faut également et surtout tenir compte :

a) Du régime et du mode de distillation, des phénomènes « d'entraînement » des hydrocarbures homologues les uns par les autres, modifiant sensiblement la composition, et par conséquent les caractères du distillat.

b) De la provenance du naphte fractionné.

En effet, suivant la provenance, la nature des hydrocarbures constituants varie : les hydrocarbures naphténiques prédominent dans les produits de provenance russe ; les hydrocarbures paraffiniques dans ceux de provenance américaine ; d'autre part, les essences des Indes Néerlandaises comportent une forte teneur d'hydrocarbures aromatiques, etc., et, comme conséquence, les caractères physiques et chimiques du distillat envisagé varient également dans de très larges mesures.

Dans ces conditions, à moins de disposer d'un éther de pétrole de provenance déterminée et *toujours* la même, permettant à l'opérateur de se placer dans des conditions rigoureusement semblables et d'opérer toujours sur la même fraction extraite du même naphte, les résultats sont incertains et ne peuvent jamais être comparables.

Or, dans la pratique, il est très difficile d'affirmer la provenance certaine d'un produit dérivé du naphte livré par le commerce, car l'industrie pétrolifère pratique, suivant les besoins et les circonstances économiques, des coupages appropriés de diverses provenances.

Incidemment, nous croyons intéressant d'attirer l'attention de M. Frabot au point de vue des conclusions qu'il en tire, sur le produit qu'il désigne sous le nom d'*éther de pétrole* provenance Poulenc (*Annales de chimie analyique*, 1918, p. 8) et dont il publie le fractionnement.

La fraction des essences américaines (provenance contenant les produits les plus légers) distillant entre 38° et 75° présente une densité moyenne de 0,660 à 0,665 à 15°, et, pour avoir une densité de 0,650, il aurait fallu recueillir une fraction 38°/60°. Or, le produit examiné par M. Frabot distillerait entre 33°2 (?) et 76° (et *au-dessus*) et ne présenterait qu'une densité de 0,642, ce qui est une anomalie absolument inadmissible.

D'autre part, en faisant la moyenne des fractions, on obtient 0,650 au lieu de 0,642, densité que présenterait, suivant l'auteur, le produit initial ; cela est impossible, car la densité d'un

produit fractionné en volumes égaux doit être égale à la moyenne des densités des fractions.

Les densités des deux premières fractions nous paraissent également anormales, car le pentane (normal), qui, à la température ordinaire, est l'hydrocarbure liquide le plus léger de la série, bout vers 38° et présente, à 15°, une densité qui, selon certains auteurs, est de 0,628 et, selon d'autres, de 0,640.

Pratiquement, la teneur des essences de pétrole en pentane est *extrêmement* faible, et certainement il n'existe pas dans le commerce de produits en contenant 20 à 25 p. 100, comme ce serait le cas du produit fractionné par M. Frabot, à moins que ce produit n'ait été *spécialement* préparé et, en ce cas, livré sous le nom de *pentane commercial*, et non sous celui d'*éther de pétrole*.

Ce pentane commercial, toujours d'après le fractionnement de M. Frabot, devrait être, d'après les densités indiquées, constitué par un mélange de pentane et d'hexane, avec une certaine teneur d'heptane.

3° La caractéristique que M. Frabot désigne sous le nom de *point de trouble* est probablement la constante désignée par nous, dans les divers ouvrages et mémoires que nous avoas publiés, sous le nom de *température de trouble*, analogue à la température critique de dissolution et utilisée dans les cas où cette température est inférieure au point d'ébullition du solvant employé (Chercheffsky, *Analyse des corps gras et cires*, 1903, I, p. 313).

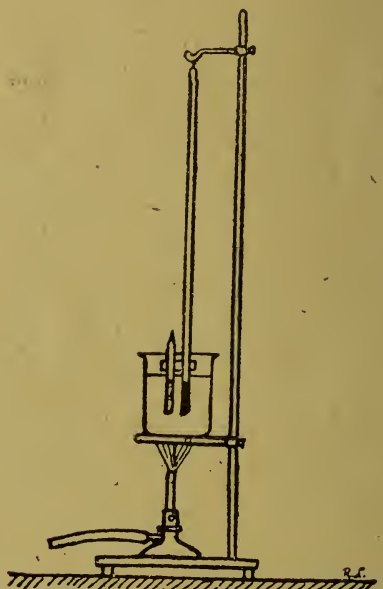
Cette constante peut fournir des indications intéressantes, si toutefois on procède à l'essai dans des conditions déterminées, comme nous l'avons toujours mentionné, et en utilisant un dissolvant permettant de se placer dans des conditions de *température de trouble* supérieure à la température ambiante.

Nous n'avons pas besoin d'insister pour montrer combien il serait difficile, dans la pratique du laboratoire, d'obtenir avec précision les températures de trouble de + 6°, + 5°, + 3°, — 2°, — 3°, — 4°, — 5° et — 9° signalées par M. Frabot (*Annales de chimie analytique*, 1917, pp. 220 et 221).

Si l'on adopte cette constante pour les essais, il faut que le solvant soit choisi de manière que la température de trouble oscille entre + 20° et + 50°, par exemple.

Ces observations faites, nous croyons devoir préconiser le procédé suivant, que nous utilisons couramment dans nos laboratoires et qui est basé sur la détermination de la *température critique de dissolution*. La température critique de dissolution est la

température à laquelle la solution d'un corps gras dans un dissolvant approprié se trouble par refroidissement lorsque cette température est supérieure au point d'ébullition du solvant. On opère, bien entendu, en tube scellé. Ce procédé présente le grand avantage de n'exiger, pour son application, que 10 à 15 gouttes d'huile, d'être très rapide et d'une sensibilité permettant d'apprécier avec certitude la présence de 1 à 2 p. 100 d'huile étrangère.



Appareil pour la détermination de la température critique de dissolution

Le mode opératoire est extrêmement simple, mais il importe, pour obtenir des résultats comparables entre eux, d'opérer toujours dans des conditions identiques, et surtout avec un dissolvant *rigoureusement* défini.

Bien que cette constante, pour une même espèce de corps gras, *toutes autres conditions opératoires égales d'ailleurs*, soit indépendante, dans d'assez larges mesures, de la proportion du dissolvant (toujours *identique* à lui-même) et du composé examiné, il est préférable de préciser cette proportion et de s'y conformer.

Le mode opératoire adopté est le suivant :

On prend un tube de verre de 9 à 10 centim. de longueur et de 6 à 8 millim. de diamètre, fermé à un bout et dans lequel on

introduit soigneusement, pour ne pas souiller les parois du tube, au moyen d'un tube effilé, un nombre déterminé de gouttes de l'huile à examiner ; puis, avec le même tube effilé (pour la constance de la proportion) un nombre de gouttes également déterminé du dissolvant adopté ; on scelle le petit tube à la lampe d'émailleur ; on le fixe contre un bon thermomètre (de façon que les substances soient au niveau du réservoir à mercure) au moyen d'une bague en caoutchouc ou d'un bouchon de liège percé de deux trous, et l'on chauffe doucement au bain d'huile ou de glycérine.

Peu à peu, le ménisque de séparation s'aplatit jusqu'à devenir horizontal ; à ce moment, on agite verticalement en tournant sur lui-même le tube, tout en le laissant immergé dans le bain pour rendre le mélange homogène ; on laisse refroidir dans le bain, qu'on agite sans cesse avec le thermomètre. Dès qu'il se produit un trouble persistant, on note la température, qui représente la *température critique de dissolution*.

Cette constante est fixe pour chaque corps gras, et elle est fonction du dissolvant employé. L'essai est très rapide, et il est utile de le recommencer pour contrôle.

Le dissolvant que nous avons employé est l'alcool éthylique à 85°. La présence des acides gras influe considérablement sur les résultats, et il y a lieu de faire subir éventuellement aux données expérimentales une correction ou mieux d'opérer sur l'huile neutre qu'on obtient en lavant l'huile, en l'espèce l'huile de ricin contenant les acides gras libres, avec de l'alcool éthylique à 30°-40° ou bien avec une lessive de soude à 1 à 2 p. 100 en quantité correspondant à l'indice d'acide, en faisant suivre ce lavage à la soude d'un lavage à l'eau, puis à l'alcool à 30°-40° et d'une dessiccation à 105° pendant 2 heures.

La proportion de l'huile et du solvant employés dans nos essais est :

Huile de ricin à essayer.	10 gouttes
Alcool éthylique à 85° (densité à 15° : 0,8481) .	40 —

Les résultats des essais sont résumés dans le tableau suivant, qui comporte les *températures critiques de dissolution* des mélanges d'huile de ricin avec de l'huile de colza, d'arachide, de coton, de lin, de poisson, dans la proportion de 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 et 100 p. 100.

Dans le tableau ci-dessous, la colonne mentionnant la teneur de 100 p. 100 comporte les températures critiques de dissolution des huiles pures, déterminées dans les mêmes conditions que

celles des mélanges figurant dans les autres colonnes et comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

Au préalable, nous avons déterminé la température critique de dissolution de l'huile de ricin première pression et de l'huile de ricin deuxième pression.

Ces données représentent une moyenne d'un certain nombre d'essais effectués sur des ricins première et deuxième pression de différentes provenances :

Huile de ricin première pression : 66°.

Huile de ricin deuxième pression : 67°.

Huiles étrangères	Huile de ricin additionnée de :								
	2 0/0	5 0/0	10 0/0	15 0/0	20 0/0	25 0/0	50 0/0	75 0/0	100 %
Huile de colza...	71°	76°	82°	92°	109°	129°	155°	188°	202°
Huile d'arachide.	70°	74°	81°	90°	105°	120°	149°	186°	197°
Huile de coton...	71°	74°	81°	89°	97°	104°	138°	161°	172°
Huile de lin.....	69°	74°	79°	85°	94°	105°	129°	152°	163°
Huile de poisson.	70°	74°	79°	86°	92°	103°	133°	158°	167°

De ce tableau, il résulte que la présence de 2 p. 100 d'une huile étrangère dans l'huile de ricin élève la température critique de dissolution de 3° à 5°. Cette différence est aisément appréciable, car nous estimons à 1° près la précision du procédé pour des essais courants.

Lorsque la température critique de dissolution d'une huile de ricin dépasse 66°-67°, on peut affirmer la présence d'une huile étrangère, et comme, en ce cas, la teneur de cette huile étrangère ne peut guère profiter au fraudeur que si elle est supérieure à 5 p. 100, la température critique de dissolution est un critérium donnant toute satisfaction, aussi bien au point de vue qualitatif que quantitatif.

Il y a lieu de faire une remarque en ce qui concerne cette méthode d'essai appliquée aux huiles de ricin : dans les essais habituels des huiles et des cires, on constate une proportionnalité permettant d'évaluer par interpolation et calcul la composition d'un mélange. Par contre, comme on se trouve, dans le cas de l'huile de ricin, en présence d'un mélange dont l'un des deux constituants est assez soluble dans le dissolvant employé (alcool

à 85°), la loi de proportionnalité n'est plus appliquée : la raison de cette anomalie apparente est attribuable au fait que la solubilité d'une des huiles examinées est toute différente dans l'alcool à 85° et dans une solution d'huile de ricin dans l'alcool à 85°.

Il suffit, en ce cas, d'établir, pour chaque huile, une courbe de température critique de dissolution, en portant sur l'axe des abscisses les températures, la teneur en huiles étrangères, et sur l'axe des ordonnées les températures critiques de dissolution constatées. L'interpolation permettra alors d'évaluer la température critique de dissolution des mélanges contenant des proportions intermédiaires entre celles mentionnées sur le tableau ci-dessus.

En résumé, nous croyons que le procédé que nous préconisons, basé sur la détermination de la *température critique de dissolution*, est la méthode la plus simple et la plus rigoureuse pour la détermination de la pureté des huiles de ricin.

Modification à la technique de la recherche et du dosage du brome ionisé par le réactif fuchsine sulfurique,

Par MM. G. Denigès et L. Chelle.

La recherche et le dosage du brome ionisé, fondés sur la réaction que nous avons découverte (1), conduisent à de très bons résultats lorsqu'on applique la technique que nous avons indiquée, ainsi qu'en témoignent les très nombreuses déterminations quantitatives effectuées par l'un de nous sur les eaux minérales et marines (2) et qui concordent avec les résultats fournis par les méthodes les plus rigoureuses.

Toutefois il est nécessaire, pour arriver à cette exactitude, comme nous l'avons déjà fait observer, d'opérer les dosages comparativement et dans les mêmes conditions de température et de composition, ou tout au moins de richesse en ion-chlore, avec des solutions bromurées étalons.

Il faut aussi, disions-nous, éviter la présence de nitrites, que nous avons conseillé d'éliminer des eaux par calcination avec la magnésie.

Dans des recherches effectuées avant la guerre et que les cir-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1913, p. 11.
(2) *Ibid.*, 1913, p. 275.

constances nous ont empêchés de publier jusqu'à ce jour concernant l'application de notre procédé au dosage du brome dans les matières biologiques, nous avons été frappés de la fréquence avec laquelle se produisaient, au cours de leur incinération, même magnésienne, des traces de nitrite qu'il est difficile d'éliminer et qui exercent une influence perturbatrice sur le dosage.

Nous avons été ainsi amenés à nous demander si cette influence n'était pas fortement exaltée par la température (40° à 50° souvent) à laquelle nous avons conseillé d'opérer afin d'obtenir une réaction quasi instantanée et s'il n'était pas plus avantageux de sacrifier rapidité à sécurité pour annihiler les causes d'erreur pouvant provenir de la présence de l'ion azoteux.

On sait, en effet, dans quelle énorme mesure les vitesses des réactions à type catalytique auxquelles paraît appartenir celle qui nous intéresse ici sont exaltées sous l'influence d'une élévation, même faible, de la température.

Après de multiples expériences, nous nous sommes convaincus qu'en opérant à une température ne dépassant pas 20°, on peut retrouver très aisément jusqu'à 1 milligr. de brome-ion par litre de solution, en présence de plus de mille fois son poids d'azotite de sodium, à la condition, bien entendu, que l'ion chromique soit toujours en quantité suffisante dans le mélange final sur lequel on agit.

En conséquence, nous avons ainsi modifié notre ancienne technique :

A 5 cc. de solution bromurée (dont le titre ne doit pas dépasser 1 gr. de brome-ion par litre), versés dans un tube à essai, ajouter 4 gouttes d'HCl pur, 4 gouttes de solution de chromate de potasse à 10 p. 100, 1 cc. de SO^4H^2 pur et agiter ; plonger le tube immédiatement dans l'eau froide (15°-16°) et l'y laisser pendant 5 minutes au moins ; ajouter 1 cc. de réactif fuchsine, 1 cc. de chloroforme (1) et agiter vivement pendant une minute au moins ; laisser déposer ; le chloroforme se colore en rose d'autant plus intense que l'ion-brome est plus abondant dans le mélange.

L'ignorance où se trouve l'opérateur de la présence d'ion azoteux dans le liquide bromuré qu'il essaie nécessite, dans tous les

(1) Le chloroforme employé aura été, au préalable, bien lavé avec de l'eau pour le débarrasser de toute trace d'alcool, puis décanté ou filtré. Sans cela, l'alcool qu'il peut contenir réduit plus ou moins vite le mélange sulfo-chromique surnageant, ce qui se constate par la coloration verdâtre (formation de sulfate chromique) qu'il prend et qui peut en atténuer l'action.

cas, l'emploi de cette technique, préférablement à notre ancien mode opératoire (1).

En l'adoptant, on évitera, en outre, les inconvénients qui pourraient résulter d'une trop grande élévation de température dans le tube à réaction et qui sont, comme nous l'avons constaté, la production de chlore libre — donnant, avec la fuchsine sulfurique, le dérivé chloré soluble en jaune dans le chloroforme dont nous avons (2) utilisé la formation pour l'identification analytique du chlore et dont l'influence perturbatrice sur la caractérisation du brome est manifeste, — et peut-être l'oxydation ultérieure, sous forme d'acide bromique, du brome d'abord libéré du mélange, puis devenu, après cette transformation, indécelable au réactif fuchsiné.

Dosage de l'acidité des laits condensés,

par M. Marcel Dugardin, ingénieur chimiste.

La consommation sans cesse croissante des laits condensés nécessite une fabrication rapide, parfois défectueuse, par suite d'une stérilisation imparfaite. Il s'en suit que cette denrée, très altérable, subit une fermentation la rendant impropre à l'alimentation. Un seul dosage, celui de l'acidité, suffit pour pouvoir se prononcer sur la qualité de cet aliment.

Afin d'avoir des résultats comparables entre eux, il convient de procéder de la façon suivante : on pèse aussi exactement que possible 10 gr. de lait condensé, qu'on délaye dans 25 cc. d'eau distillée tiède, préalablement privée d'acide carbonique par ébullition ; on verse, à l'aide d'une burette graduée, en présence de phtaléine du phénol comme indicateur, de la liqueur N/10 de soude jusqu'à obtention de la teinte rose (1 cc. de cette liqueur correspond à 0 gr. 009 d'acide lactique) ; on rapporte le résultat à 100 gr. de matière.

Voici les résultats que nous avons obtenus pour vingt marques différentes de laits :

(1) La méthode étant également en défaut en présence du peroxyde de chlore, il convient de réduire, avant l'essai, les chlorates — générateurs habituels de ce gaz — présents dans le produit examiné par l'hydrogène naissant obtenu avec le zinc et l'acide sulfurique en présence de quelques gouttes de sulfate de cuivre.

(2) *Loco citato*.

Numéro des échantillons	Nature du lait.	Acidité p. 100 en acide lactique	Numéro des échantillons	Nature du lait.	Acidité p. 100 en acide lactique
1	Sucré. Non écremé	0 gr. 405	11	Non sucré. Non écremé	0 gr. 432
2	id.	0 360	12	id.	0 406
3	id.	0 387	13	id.	0 423
4	id.	0 360	14	id.	0 406
5	id.	0 440	15	id.	0 414
6	id.	0 378	16	id.	0 405
7	id.	0 405	17	id.	0 297
8	Sucré. Ecrémé.	0 414	18	id.	0 318
9	id.	0 405	19	id.	0 414
10	id.	0 406	20	id.	0 450

Dans une autre série de recherches, nous avons examiné plus de 200 boîtes de laits manifestement altérés, dont l'altération se traduisait par un bombage plus ou moins prononcé de la boîte avec violente projection de la denrée lors de l'ouverture. Le dosage de l'acidité, dans ces laits, a montré qu'elle était toujours supérieure à 0 gr. 500 et variait de 0 gr. 500 à 3 gr , et même davantage suivant le degré de fermentation.

De 0 gr. 500 à 0 gr. 750, les boîtes ne sont que faiblement bombées ; il en est tout autrement dès que l'acidité dépasse 0 gr. 750. Dans ce dernier cas, les laits *non sucrés* deviennent grumeleux et se dissolvent mal dans l'eau ; les laits *sucrés* présentent un aspect compact et dégagent une odeur désagréable.

Les expériences que nous venons de mentionner nous permettent d'en tirer les conclusions suivantes :

1° On peut considérer comme non altéré tout lait dont l'acidité, exprimée en acide lactique p. 100 gr. de matière, est inférieure à 0 gr. 500.

2° On peut, au contraire, considérer comme altérés les laits dont l'acidité est comprise entre 0 gr. 500 et 0 gr. 750.

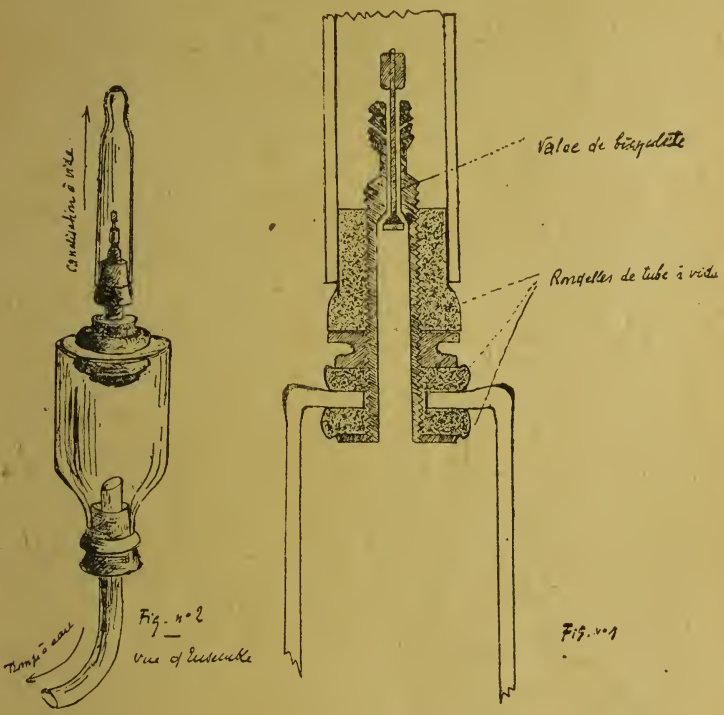
3° Tout lait dont l'acidité dépasse 0 gr. 750 doit être considéré comme impropre à la consommation.

Dispositif simple contre les retours d'eau dans l'emploi de la trompe à vide,

par M. Mestrezat.

On peut construire une soupape du meilleur fonctionnement contre les retours d'eau dans l'usage de la trompe à vide, en utilisant simplement une valve de bicyclette (fig. 1 et 2). La valve

est boulonnée sur la base percée d'un flacon ordinaire, comme l'indiquent les figures ci-dessus. Les joints sont faits par des rondelles de tube à vide enduites de solution caoutchoutée.



Le percement du flacon se réalise en quelques minutes à l'aide d'une petite lime qu'on rend mordante par une solution de camphre dans l'essence de térébenthine.

Deux de ces appareils fonctionnent dans mon laboratoire depuis plusieurs mois.

Lies et tartres,

par M. le Dr Carles.

Un tartrier nous a adressé la question suivante :

« La méthode de Klein, sans eau distillée, est-elle applicable ? Dans la contrée que j'habite, on ne trouve plus d'eau distillée vraie, c'est-à-dire passée par l'alambic. C'est la conséquence du manque de main-d'œuvre et aussi de charbon et des alambics

que les distillateurs d'eau ont trouvé avantageux de vendre comme métal. Dans ces conditions, certaines de nos opérations chimiques deviennent impossibles, à moins que vous ne nous affirmiez qu'on peut les réaliser avec de l'eau ordinaire ou de l'eau de pluie. Vous nous rendriez service en nous disant ce que vous pensez de l'emploi de ces eaux pour le dosage des lies et tartres par la méthode de Klein ».

Voici la réponse que nous avons adressée à notre correspondant :

La méthode de Klein, en tartrométrie, a pour but de déterminer exclusivement la proportion de bitartrate de potasse pur existant dans un tartre ou une lie. Elle néglige volontairement le tartrate de chaux. C'est pourquoi on épuise la matière tartreuse par l'eau distillée bouillante, habile à dissoudre le seul bitartrate de potasse, qu'on sépare ensuite des autres impuretés (1).

Si, au lieu d'eau distillée vraie, on se servait d'eau ordinaire de source, de puits, de rivière, même préalablement filtrée à froid, on aurait un rendement inférieur à la vérité, parce que toutes ces eaux sont plus ou moins calcaires et, pour ce motif, précipiteraient une partie du bitartrate sous forme de tartrate de chaux. Elles sont aussi, après ébullition, légèrement alcalines, ce qui les fait agir dans le même sens.

Le mal serait peu sensible avec l'eau de neige et même avec l'eau de la Garonne ou de l'Ariège ou autre torrent pris dans leur parcours encore pyrénéen.

Le déficit serait également négligeable avec l'eau de pluie, recueillie après une série d'ondées ; mais il faut se méfier de l'eau de certains orages, plus chargée qu'on ne le croit de sels susceptibles de réagir sur le bitartrate de potasse, seul objet visé par la méthode de Klein. Pour de grosses affaires, la prudence commande de n'user que de l'eau distillée.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage volumétrique du molybdène et du vanadium dans les aciers par le chlorure titaneux. — M. TRAVERS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 septembre 1917). — *Dosage du molybdène.* On dose habituellement le molybdène dans les minerais ou les aciers soit par précipitation à l'état de sulfure et calcination à l'état de MoO^3,

(1) Voir *Les dérivés tartriques*, par le Dr P. Carles, IVe édition, p. 46.

soit par précipitation à l'état de molybdate de plomb, soit par réduction à l'aide de l'hydrogène et oxydation ultérieure à l'aide du permanganate de potassium (méthode Pisani).

L'auteur propose une méthode relativement rapide, permettant de doser dans les aciers de faibles teneurs en molybdène (1 p. 100), et utilisant la réduction de MoO^3 par le chlorure titaneux en liqueur titrée. Celle-ci se prépare en réduisant par le zinc le chlorure titanique ; la présence du chlorure de zinc qui se forme ne gêne pas, car il n'est pas nécessaire d'employer du chlorure titaneux pur ; on titre la solution à l'aide d'une liqueur connue de $FeCl^3$; cette solution titrée se conserve bien dans une atmosphère d'acide carbonique, mais il est prudent de vérifier le titre lors de l'emploi.

On attaque l'acier par HCl concentré ou par SO^4H^2 à 1 p. 20 ; on oxyde par le permanganate de potassium en poudre sans excès (une touche au ferricyanure de potassium doit rester faiblement verdâtre), et on le sépare en versant la liqueur dans un excès de lessive pure de potasse bouillante ; la liqueur renfermant le molybdène est diluée et faiblement acidulée par HCl (1 p. 100) ; après refroidissement, elle est réduite par un excès de $TiCl^3$ (solution telle que 1 cc. corresponde environ à 1 milligr. de fer). L'excès est oxydé par une liqueur de $FeCl^3$ à 1 gr. de fer par litre, en présence du sulfocyanure de potassium ou d'ammonium comme indicateur. Celui-ci n'est ajouté qu'après la réduction (on verra plus loin pourquoi). Le virage est plus net en dépassant légèrement avec $FeCl^3$ jusqu'à teinte rouge faible et revenant avec quelques gouttes de $TiCl^3$ jusqu'à obtention de teinte *jaune-or* caractéristique.

La réduction s'effectue suivant la formule $2\,MoO^3 = Mo^2O^5 + O$, pour des concentrations en molybdène inférieures à 5 centigr. par litre et pour une acidité correspondant à 1 cc. d'HCl libre pour 100 cc. de liqueur.

Si la teneur de la liqueur en molybdène est plus considérable et si l'acidité dépasse la limite ci-dessus indiquée, l'approximation des résultats est moins satisfaisante. La méthode ne peut donc pas s'appliquer aux ferro-molybdènes.

Il a été dit plus haut que le sulfocyanure ne devait être ajouté qu'à la fin de la réduction ; cette précaution est la conséquence des remarques suivantes faites par M. Travers : MoO^3 ne donne aucune coloration avec le sulfocyanure, mais si l'on ajoute 2 ou 3 gouttes d'une solution étendue de $TiCl^3$, on obtient une teinte vermeille ; l'addition de nouvelles gouttes de $TiCl^3$ fait passer cette teinte au rouge-sang si la teneur en molybdène dépasse quelques dixièmes de milligr. La coloration obtenue n'est pas stable ; elle décroît au bout de quelques minutes pour se fixer au jaune-or. On peut reproduire les mêmes phénomènes par de nouvelles additions de $TiCl^3$ après que la teinte jaune-or s'est pro-

duite. Lorsque la totalité de l'acide molybdique a été réduite à l'état de Mo^2O^5, il ne se produit plus de changement de teinte, et la couleur reste jaune-or. Si l'on ajoutait le sulfocyanure avant le dosage, il serait difficile de saisir la fin de la réduction à cause de la décroissance lente de la teinte rouge.

Par contre, si l'on veut rechercher des traces de molybdène, on mettra le sulfocyanure avant de verser $TiCl^3$, car la montée de la teinte par addition progressive du réactif est caractéristique et permet de reconnaître moins de 1 dixième de milligr. dans 500 cc. de liqueur.

Dosage du vanadium. — $TiCl^3$ réduit l'acide vanadique V^2O^5 à l'état de V^2O^4. Dans les conditions décrites pour le dosage du molybdène, $FeCl^3$ ne réoxyde pas V^2O^4; on utilise donc $FeCl^3$ comme liqueur de retour avec le sulfocyanure de potassium comme indicateur, celui-ci pouvant, dans ce cas, être ajouté avant le dosage.

Si l'acier renferme à la fois du molybdène et du vanadium, on les dose simultanément; le dosage du molybdène par différence (connaissant le vanadium déterminé colorimétriquement par la réaction de l'eau oxygénée) est alors moins précis, le vanadium intervenant avec un coefficient double de celui du molybdène.

Si l'acier renferme du tungstène, on devra l'éliminer par insolubilisation, $TiCl^3$ réduisant WO^3 à l'état d'oxyde bleu. A ce propos, M. Travers signale que $TiCl^3$ permet un dosage colorimétrique très précis du tungstène pour des teneurs inférieures à 1 p. 100; on peut apprécier 1 milligr. de WO^3 dans 200 cc. de liqueur.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Préparation du glucose pur. — MM. C. S. HUDSON et J. K. DALE (*Journal of american chemical Society*, 1917, p. 320). — Les auteurs proposent de préparer le glucose pur par le procédé suivant : on prend 500 gr. de glucose commercial, qu'on dissout dans 2 litres 1/2 d'eau froide ; on ajoute 30 gr. de noir animal ; après agitation, on chauffe à 90° ; on ajoute de l'acide phosphorique en quantité suffisante pour acidifier légèrement, et l'on filtre sur de l'amiante ; on concentre le filtratum jusqu'à réduction de son poids à 700 gr. ; on ajoute un volume égal d'acide acétique cristallisable, et l'on amorce la cristallisation, qui est complète au bout de plusieurs heures. Avant que la cristallisation soit achevée, on ajoute de l'acide acétique pour faciliter l'essorage des cristaux. Lorsque ceux-ci sont essorés, on les lave à l'acide acétique, puis à l'alcool à 95°, et enfin à l'alcool absolu ; on les dessèche dans le vide sulfurique à une température qu'on élève progressivement jusqu'à 70°. On obtient

ainsi environ 300 à 350 gr. de glucose pur anhydre, ne renfermant pas plus de 0,1 p. 100 de substances minérales ; ce glucose est un mélange de glucose α et de son stéréo-isomère β, soluble dans l'eau dans la proportion de 30 p. 100 et donnant une solution limpide et incolore.

En modifiant la température et la vitesse de la cristallisation, on peut obtenir à volonté le glucose α ou le glucose β.

Pour obtenir ce dernier, on effectue une cristallisation rapide dans un milieu renfermant 600 cc. d'acide acétique et 50 cc. d'eau pour 500 gr. de glucose. On obtient ainsi un glucose ne contenant que 7 p. 100 de glucose α, qu'on enlève en dissolvant les cristaux dans leur poids d'eau à 0° et en ajoutant de l'alcool absolu pour déterminer la cristallisation ; après deux recristallisations semblables, on obtient du glucose β pur, dont le pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 190$.

Le glucose α est obtenu, au contraire, par cristallisation lente, à la température ordinaire, avec 1 litre d'acide acétique et 250 cc. d'eau pour 500 gr. de glucose. Le rendement est de 75 à 80 p. 100.

Proportions de calcium et de magnésium contenus dans l'urine normale. — MM. C. F. NILSON et W. E. BURNS (*Journal of biolog. Chem.*, 1916, p. 237). — Les auteurs ne sont pas d'accord sur les proportions de calcium et de magnésium excrétés dans l'urine normale. Suivant Hammarsten, la quantité totale de ces deux éléments dépasserait dans l'urine 1 gr., et elle se composerait de 2 parties d'oxyde de magnésium pour 1 d'oxyde de calcium. D'après MM. Labbé et Galippe, le rapport du magnésium au calcium serait de 0,56 chez les sujets sains et de 0,46 chez les tuberculeux.

Les auteurs ont fait des observations portant sur 25 sujets sains en apparence ; ils ont constaté que l'excrétion journalière de calcium (calculé en oxyde) variait de 0 gr. 1685 à 0 gr. 1468, et celle de magnésium (également calculé en oxyde) variait de 0 gr. 1912 à 0 gr. 3130.

Dans 17 cas, l'élimination du magnésium dépassait celle du calcium ; dans 8 cas, c'était le contraire.

La plus forte proportion de calcium (calculé en oxyde) éliminée en 24 heures a été de 0 gr. 4875, et celle de magnésium de 0 gr. 4160.

Les plus faibles chiffres obtenus ont été, pour le calcium, de 0 gr. 099, et pour le magnésium de 0 gr. 1180.

Pidan. — MM. K. BLUNT et WAUG (*Pharmaceutical Journal*, 1917, I, p. 237). — Ce produit, en usage chez les Chinois et chez d'autres peuples orientaux, est le résultat d'une fermentation des albuminoïdes de l'œuf. C'est probablement de là que

vient cette légende que les Chinois préfèrent les œufs couvés aux œufs frais.

On prépare le pidan en faisant macérer des œufs de cane dans une infusion de thé contenant de la chaux, du sel et des cendres de bois. Au bout de six mois, les œufs sont égouttés, enveloppés de balle de riz et portés au marché.

La saveur du pidan est caractéristique; l'odeur est ammoniacale, mais non sulfhydrique. On constate à l'analyse que l'alcalinité des cendres a augmenté, ainsi que l'acidité et l'extrait éthéré. Le phosphore et la lécithine ont diminué. Le pidan a de grandes analogies avec le fromage. A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Séance d'inauguration des travaux de la Société de chimie industrielle. — Le samedi 16 mars 1918, à 2 h. 1/2 du soir, dans l'une des salles de l'Hôtel Continental, a été tenue la séance d'inauguration des travaux de la *Société de chimie industrielle*, sous la présidence de M. Clémentel, ministre du Commerce.

A ses côtés, avaient pris place MM. les professeurs Haller et Le Chatelier, membres de l'Institut, présidents d'honneur ; M. Kestner, président de la Société ; M. Masse, membre du Conseil d'administration, et M. Matignon, professeur au Collège de France, rédacteur en chef de la revue *Chimie et Industrie*, organe de la Société.

Près de 600 personnes, parmi lesquelles on remarquait les représentants les plus qualifiés du monde savant et industriel, assistaient à cette séance.

Notons la présence des chimistes appartenant aux missions militaires britannique et américaine. M. le Ministre les salue tout particulièrement en leur annonçant que, durant leur séjour en France, ils seront considérés comme membres de la *Société de chimie industrielle*.

Après avoir assuré M. le Ministre de sa bien vive gratitude, M. Kestner, président, expose le plan d'action de la Société, ses efforts et les progrès déjà réalisés par elle.

A la chimie allemande, dit-il, chimie de guerre, dont l'essor a été obtenu par des relations constantes entre savants et industriels, patronnée par le Gouvernement et subventionnée par l'industrie privée, il convient, dès maintenant, d'opposer et d'organiser la chimie de paix.

Le but de la *Société de chimie industrielle* est à la fois technique et économique. *Militer* contre les routines et les indolences. *Servir* les intérêts du pays, telle est sa devise.

Le programme de la *Société de chimie industrielle* nécessite des ressources importantes, que ne sauraient couvrir les cotisations de ses membres. Ce programme prévoit aussi un *local spacieux* pour abriter ses multiples services.

Enfin, dans l'intérêt de la science pure et appliquée, ne serait-il pas souhaitable qu'aboutisse le projet de la *Fédération de toutes les Sociétés françaises de chimie*, fédération d'autant plus utile que, si

la spécialisation est inséparable du progrès, l'isolement gaspille les énergies et les capitaux ?

M. Clémentel prend ensuite la parole.

« Ce m'est un devoir très agréable, dit-il, de venir aujourd'hui inaugurer vos réunions et de vous apporter les encouragements du Gouvernement pour l'œuvre que vous avez entreprise et dont la grandeur ne vous a pas effrayés. »

Après avoir rappelé que la meilleure compréhension de l'intérêt général est le groupement en face du péril commun, il souhaite de voir la Société se développer en des temps meilleurs et connaître pendant la paix, une ère de pleine prospérité.

Reprenant la devise : *Militer et servir*, il la commente magistralement. *Militer* dans la lutte économique, pour l'indépendance chimique et industrielle de notre pays. *Servir* la France dans son développement et son expansion futurs.

« Les causes de la pauvreté de notre industrie chimique, de son retard en présence de l'organisation formidable de nos ennemis, continue M. Clémentel, résultaient du manque de liaison. Cette infériorité d'avant-guerre a déjà largement été comblée.

« Victimes d'un préjugé, les savants considéraient l'usine comme un centre d'affaires au contact duquel ils craignaient d'altérer la pureté de leur réputation.

« De leur côté, les industriels, par une fausse conception de leur prévoyance, regardaient comme coûteuse l'intervention des techniciens et craignaient le bouleversement de leurs propres habitudes de travail.

« C'est ainsi que la méthode du moindre effort imposa l'utilisation des produits allemands. »

Et, faisant allusion à des documents qui viennent de lui être communiqués sur l'organisation de l'Allemagne en vue de l'après-guerre, M. le Ministre insiste sur le plan conçu au delà du Rhin, notamment en ce qui concerne les produits chimiques et l'industrie des matières colorantes.

« C'est pourquoi, ajoute-t-il, il faut nous préparer et abandonner avant tout l'individualisme.

« Tel est le but de la *Société de chimie industrielle*, qui renouvelle vers une orientation plus moderne les efforts antérieurs, réunit un capital important et crée une ruche nouvelle à laquelle ne feront défaut ni la sollicitude de l'Etat, ni, particulièrement, celle du Ministre du Commerce lui-même. »

Après M. le Ministre, M. Masse, président du Syndicat de l'industrie du gaz, président du Conseil d'administration de la Compagnie nationale des matières colorantes, fait une communication dans laquelle il étudie comment peut être réalisée une partie du programme de l'après-guerre : *l'organisation économique et la production industrielle.*

« La réalisation de ce programme, dit-il, ne sera possible que si les conditions suivantes sont remplies :

« Collaboration plus étroite de la science et de l'industrie. Respect et organisation de la liberté et de la propriété.

« Développement de l'enseignement professionnel, de l'outillage, des moyens de transport et d'échange.

« Association volontaire des hommes en vue de la production (Union des capitalistes et fédération des travailleurs).

« Concentration toujours plus grande des forces productives.

« Enfin, et c'est le point le plus délicat, action constante des pouvoirs publics pour développer les initiatives privées et les orienter, en les coordonnant, vers un programme d'ensemble.

« Assurément, dit en terminant M. Masse, il y a des difficultés à vaincre, mais, en présence de la grandeur du but poursuivi, il faut *vouloir*. »

M. Matignon fait ensuite une communication dans laquelle il signale les brevets pris en Allemagne relativement à la synthèse de l'ammoniaque et à l'intervention de catalyseurs appropriés susceptibles de provoquer la combinaison de l'azote de l'air avec l'hydrogène ; puis il démontre que bien avant la prise de ces brevets, des chimistes anglais et français, particulièrement Tessier du Motay et Tellier, désigné sous le nom de *père du froid*, ont pris une part très importante dans la découverte des procédés permettant de préparer synthétiquement l'ammoniaque, et qu'ils ont compris l'importance que présentait le rôle exercé par la pression et par l'action des catalyseurs, pour la réalisation de cette synthèse.

Association française des anciens élèves de l'Ecole de chimie de Mulhouse. — Le *Wilsonium, élément nouveau.* — Dans la séance du 24 février de l'Association française des anciens élèves de l'Ecole de chimie de Mulhouse, M. Justin Mueller, président, fait part à l'assemblée de la découverte d'un élément nouveau, dû au chimiste américain Roy Franklin Heath, élément auquel a été donné le nom de *Wilsonium*, en l'honneur du président de l'Union. Cet élément est monovalent; son poids atomique est 204,6. Il possède des propriétés radioactives, à un degré moindre, toutefois, que l'uranium et le radium, et émet constamment de l'hélium.

Aperçu concernant les nouveautés de la nomenclature chimique. — Dans la même séance, M. Eug. Grandmougin expose les difficultés de la nomenclature des composés organiques dont le nombre va en croissant sans cesse. On comptait, en 1885, 20.294 composés organiques définis, 74.174 en 1899 et 144.150 en 1910. La progression est donc, pour ces 10 dernières années, de 7.000 environ annuellement, ce qui fait qu'on connaît près de 200.000 corps organiques au début du 20e siècle et qu'au 21e siècle on sera tout près du million. Après avoir parlé de la nomenclature de Genève, de celle de Richter et en s'appuyant sur de nombreuses démonstrations, le conférencier termine en disant . « La seule façon de caractériser un corps organique « d'une façon absolument certaine sera toujours sa formule de cons- « titution lorsque celle-ci est connue. Il faut, enfin, tenir compte du « fait que les composés ayant un emploi industriel auront toujours « un nom trivial, qui se substitue au nom scientifique ».

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Séparations nouvelles entre les cinq métaux du groupe soluble dans l'ammoniaque,

Par M. Adolphe Carnot.

Dans une note précédente (1), j'ai exposé une méthode nouvelle de dosage applicable aux cinq métaux qui forment des sels doubles ammoniacaux non précipitables par l'ammoniaque : le cuivre, le zinc, le cadmium, le nickel et le cobalt. Une précipitation en deux temps, d'abord par le carbonate de sodium à froid, et ensuite par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium à chaud, fournit des composés de natures diverses, mais tous oxydés : oxydes anhydres, hydrates, hydrocarbonates et carbonates neutres. Ces composés se prêtent à des procédés nouveaux de séparation qui peuvent être utiles dans des circonstances données. J'en donne ici quelques exemples, choisis de préférence parmi ceux qui intéressent l'industrie.

1° *Séparation du cuivre et du zinc.* — Dans l'analyse des *laitons*, après dissolution de l'alliage et élimination, s'il y a lieu, d'impuretés telles que plomb, étain, fer et sels ammoniacaux, les deux éléments principaux, cuivre et zinc, sont, après la double précipitation à froid et à chaud, à l'état de mélange d'oxyde cuivrique noir et d'hydrate de zinc. La calcination les amène à l'état d'oxydes anhydres : $CuO + ZnO$. Soumis à un courant d'hydrogène assez rapide, au rouge vif, dans le fond d'un petit creuset de Rose, pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, le mélange d'oxydes ne laisse qu'une poudre rouge de cuivre métallique. Le zinc réduit a été complètement entraîné par le courant gazeux. On pèse Cu ; on calcule CuO, et, par différence, on a ZnO, qui permet de calculer Zn.

2° *Cuivre, zinc et nickel.* — Divers alliages, fort employés aujourd'hui sous les noms de *maillechort*, *argentan*, etc., contiennent à la fois les trois métaux en des proportions variées. Pour leur détermination, on peut opérer à peu près comme dans l'exemple précédent.

La solution sulfurique ou chlorhydrique étant préparée, modé-

(1) *Annales de chimie analytique*, 1918, p. 69.

rément acide et convenablement étendue, on commence par éliminer le cuivre en versant peu à peu de l'hyposulfite de sodium dans la liqueur chauffée à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité noir ; on filtre ; on calcine dans l'hydrogène, et l'on pèse Cu^2S. La solution donne, par la double précipitation, un mélange d'hydrocarbonates de nickel et de zinc. Par calcination énergique à l'air, on obtient NiO + ZnO. Après réduction dans le courant d'hydrogène au rouge vif, il ne reste à peser que le nickel métallique en poudre grise. Son poids sert à calculer NiO et, par différence, ZnO.

3° *Séparation du zinc et du cadmium.* — Il peut se présenter des cas où les deux métaux sont en proportions comparables, mais, le plus souvent, l'un des deux est très prédominant, tandis que l'autre se trouve en quantité minime ; c'est alors ce dernier qu'il importe de déterminer d'une manière exacte. Par exemple, dans un *minerai* ou dans un *lingot de zinc*, on peut avoir à chercher quelques millièmes de cadmium ; au contraire, dans des *bâtons de cadmium*, préparés pour le commerce à la suite d'un traitement spécial de minerais exceptionnellement cadmifères, on peut se proposer de savoir quelle est la proportion de zinc restée avec le métal dominant.

Dans le premier cas, on opère sur 0gr.5 au plus de matière ; dans les deux derniers cas, on est souvent obligé de mettre en œuvre au moins 2gr. de métal, ce qui a pour effet de rendre les lavages plus difficiles. Je ne m'arrête pas à ces détails, malgré leur importance pratique.

On dissout à l'aide d'AzO^3H la quantité de matière jugée utile pour l'analyse ; on évapore presque à siccité, et l'on reprend par de l'acide dilué ; on ajoute de 150 à 200cc. d'eau, et l'on neutralise par le carbonate de sodium, en s'assurant que la liqueur présente une réaction nettement alcaline ; on reprend par du sesquicarbonate d'ammonium, qui suffit pour dissoudre l'hydrocarbonate de zinc, s'il est en grand excès sur le cadmium (ce qu'on sait d'avance d'après la nature de la matière à traiter). S'il y a, au contraire, grand excès de carbonate de cadmium, il peut être nécessaire d'ajouter un peu d'ammoniaque libre ; on est alors obligé de chauffer un peu au-dessous de 100°, mais pendant assez longtemps pour faire disparaître toute odeur d'ammoniaque ; on laisse déposer le carbonate de cadmium, et, comme il peut retenir un peu d'hydrocarbonate de zinc en même temps que de la solution de zinc, on décante le liquide, et l'on répète deux ou trois fois l'opération, en chauffant chaque fois doucement et agitant

fréquemment ; on fait passer les liquides de décantation sur un filtre, et l'on s'assure, par quelques bulles d'hydrogène sulfuré dans quelques portions du liquide filtré, qu'elles ne contiennent pas de cadmium, mais qu'elles renferment uniquement du zinc, donnant un précipité bien blanc ; on constate, en outre, que la proportion de zinc tend vers zéro.

En réunissant tous les liquides décantés et filtrés, on se trouve dans les conditions les plus favorables pour la précipitation du zinc en liqueur neutre, préconisée par J. Meunier (1), et l'on peut obtenir, par un courant lent de H^2S dans la liqueur chaude, une précipitation totale du zinc. Quant au cadmium, il suffit de retenir sur filtre taré le carbonate neutre, de le laver, de le sécher et de le peser. On a ainsi le poids de $CdCO^3$ ou, après calcination au rouge, celui de CdO.

Je dois rappeler que Hutchinson (2) a recommandé un procédé assez voisin de celui que je viens d'exposer, pour la séparation spéciale du cadmium et du zinc.

4° *Séparation du cuivre, du zinc, du cadmium, du nickel et du cobalt.* — Si tous ou presque tous les métaux de ce groupe se trouvent ensemble dans une même matière à analyser, minerai ou alliage, on peut leur appliquer une méthode de séparation dont j'ai, depuis longtemps (3), fait connaître les traits principaux, consistant dans la précipitation successive des sulfures métalliques dans des milieux progressivement modifiés. Je crois utile de la rappeler ici en peu de lignes.

La solution chlorhydrique ou sulfurique très nettement acide des métaux (Cu, Cd, Zn, Ni, Co) est portée à l'ébullition et additionnée en plusieurs fois d'hyposulfite de sodium dissous, selon les indications données par Flajolot (4). Le *cuivre* seul est précipité, et il l'est d'une façon complète à l'état de Cu^2S mêlé de soufre.

Le précipité ayant été recueilli sur filtre, la solution acide est presque entièrement neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'oxalate de potassium ou d'ammonium en quantité suffisante pour former des sels doubles solubles avec tous les métaux restants, c'est-à-dire à peu près égal à 10 fois le poids de l'ensemble de ces métaux ; on fait alors passer un courant de

(1) *Comptes rendus*, 1897, t. 124, p. 1151.

(2) *Chemical News*, t. 41, p. 28, et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1881, t. 35, p. 647.

(3) *C. R.*, 1886, t. 102, p. 621 et 676.

(4) *Ann. de Phys. et de Chim.*, 1853, t. 3, p. 460, et *Ann. des Mines*, 1853, p. 641.

gaz sulfhydrique dans la liqueur chaude et très faiblement oxalique, et l'on voit bientôt s'y former un précipité blanc de sulfure de *zinc* hydraté.

Le précipité blanc de sulfure de *zinc*, lorsqu'il a été produit dans la liqueur oxalique très faiblement acide et chaude, est grenu et dense, facile à recueillir et à filtrer, ne s'altérant pas sensiblement à l'air, grâce à son état condensé et à la rapidité qui en résulte pour le lavage. Il se prête donc beaucoup mieux au dosage que celui qui a été produit en liqueur acétique.

S'il arrive que le précipité soit coloré en jaune par du sulfure de *cadmium* mêlé au sulfure de zinc, on effectue la transformation des sulfures en sulfates et ensuite la séparation des deux métaux par le procédé exposé ci-dessus (3°).

La solution oxalique chargée d'hydrogène sulfuré contient la totalité du *cobalt* et du *nickel*.

En y versant un peu d'ammoniaque et du sulfhydrate en excès, on précipiterait tout le cobalt et une partie plus ou moins importante du nickel à l'état de sulfures insolubles; mais il resterait un peu de ce dernier métal dissous à l'état de sulfosel, formant, avec les sulfures en suspension, un liquide noir et trouble, très lent à s'éclaircir et laissant, après un ou plusieurs jours de repos, une liqueur brune, mais limpide. D'après sa teinte, on ne pourrait guère que constater qualitativement la présence du nickel, sans en fixer la proportion.

Il est, au contraire, possible de précipiter complètement les deux sulfures métalliques insolubles par un procédé beaucoup plus commode qu'aucun de ceux donnés jusqu'ici, au moyen du *monosulfure de sodium*.

J'ai observé, en effet, que la précipitation est totale, si, dans une liqueur oxalique, comme celle à laquelle nous sommes arrivés, rendue très faiblement basique au tournesol par l'ammoniaque et chauffée vers 100°, on verse une quantité suffisante de monosulfure de sodium. Portant alors à l'ébullition pendant 10 à 15 minutes, on voit se déposer un précipité noir sous un liquide complètement incolore.

On filtre à chaud, et on lave rapidement à l'eau chaude le précipité peu altérable à l'air. On peut constater que le liquide n'est nullement troublé, à chaud ou à froid, ni coloré en brun par une addition de sulfhydrate. La précipitation est donc bien complète.

Les deux sulfures réunis se prêtent parfaitement soit à un dosage total (CoS + NiS) après calcination en double creuset, à température élevée, soit à une séparation proprement dite suivie

de dosages isolés du cobalt et du nickel, faits en utilisant les méthodes précises, qui sont aujourd'hui connues.

Etude de l'oxydation de l'anhydride sulfureux et du gaz ammoniac, en présence du platine et du rhodium,

Par MM. P. Wenger et C. Urfer.

Nous nous sommes proposé, dans cette étude, de comparer, dans des conditions aussi identiques que possible, les propriétés catalytiques du platine et du rhodium.

a) *Oxydation de l'anhydride sulfureux.* — Nous avons pris du gaz sulfureux liquéfié et de l'oxygène électrolytique, contenu dans un gazomètre ; nous les avons desséchés sur du chlorure de calcium et fait passer, dans la proportion de 2 SO^2 pour 3 O^2, sur 5 gr. d'amiante platiné ou d'amiante rhodié (1), placé dans un tube en verre d'léna. Le chauffage a été effectué au moyen d'un four électrique, et les produits de la réaction ont été reçus dans une solution titrée d'iode, dont l'excès a été dosé au moyen de l'hyposulfite de soude à la fin de l'expérience.

Les résultats suivants, représentant la moyenne de deux ou trois essais, ont été obtenus avec un débit gazeux de 80 cc. à la minute.

En présence du platine		En présence du rhodium	
Températures	SO^2 transformé	Températures	SO^2 transformé
260°	50,1 p 100	230°	46,2 p. 100
302°	77,2 —	300°	67,1 —
362°	94 —	352°	74,8 —
405°	96,2 —	430°	83,2 —
432°	96,8 —	510°	88,8 —
463°	95,3 —	610°	91,1 —
550°	90,2 —	662°	90 —
603°	81,9 —		

Quelques expériences, faites en plaçant simultanément dans le four deux tubes de verre, l'un contenant de l'amiante rhodié,

(1) L'amiante platiné et l'amiante rhodié ont été obtenus par précipitation, au moyen du formiate de soude, des chlorures de platine et de rhodium, en solution alcaline.

l'autre de l'amiante platiné, ont confirmé, à peu de chose près, ces résultats.

Il est intéressant de voir le noir de rhodium permettre une oxydation du gaz sulfureux, avec un rendement appréciable, à une température plus basse que ne le fait le noir de platine.

Bien qu'on ne soit pas encore fixé sur sa nature, le noir de rhodium est, de l'avis des quelques auteurs qui l'ont étudié, un mélange de métal et d'oxydes facilement dissociables. Ce sont ces oxydes, qui, réduits déjà vers 230°, sont régénérés immédiatement par l'action de l'oxygène et de la chaleur. Ajoutons qu'au rouge, le rhodium pulvérulent fixe encore 12,6 p. 100 d'oxygène en donnant, à n'en pas douter, du protoxyde RhO ; or, c'est au rouge que l'oxydation du gaz sulfureux est maximum.

Le noir de platine, qui, à la température ordinaire, est un mélange d'oxydes et de métal, fixe vers 400° 40 volumes d'oxygène environ ; à cette température, précisément, il permet une oxydation presque totale de SO^2.

En un mot, *le pouvoir oxydant de ces catalyseurs varie en raison directe de leur teneur en oxygène.*

Notons enfin, qu'en présence du platine, à 500°, la courbe représentant les rendements en fonction des températures est décroissante, alors qu'elle croît encore lorsqu'on emploie le rhodium comme catalyseur ; du reste, en l'absence de toute substance de contact, l'anhydride sulfurique est à peine dissocié à 800°. On a voulu voir, dans ce dernier cas (1), un équilibre instable de l'anhydride sulfurique, analogue à la surfusion des liquides, équilibre qui, par introduction d'une substance de contact, serait rompu pour devenir équilibre stable.

Comme chaque catalyseur (Pt, Pd, Ir, Rh, oxydes métalliques) modifie d'une façon très différente la température de dissociation de l'anhydride sulfurique, il s'ensuit, avec cette manière de voir, qu'on a autant d'équilibres stables que de catalyseurs, ce qui est peu vraisemblable.

Nous n'irons pas chercher si loin l'explication de ce phénomène ; nous nous bornerons à constater que ce n'est pas la réaction

$$(I) \qquad 2\,SO^2 + O^2 = 2\,SO^3$$

que nous étudions ici, mais bien, par exemple, les réactions suivantes :

(1) M. Knietsch. (*Chemische Industrie*, 1902, p. 30).

$$(II)\quad \begin{cases} 2\ RhO + 2\ SO^2 = 2\ Rh + 2SO^3 & (I) \\ 2\ Rh + O^2 = 2\ RhO & (II) \end{cases}$$

En effet, lorsqu'on dirige, sur du protoxyde de rhodium, un courant de gaz sulfureux, celui-ci s'oxyde, et la réaction (I) se produit jusqu'à ce que tout l'oxyde RhO soit réduit ; inversement, le noir de rhodium, chauffé à 600° dans une atmosphère d'oxygène, donne très rapidement du protoxyde de rhodium. Si l'on dirige alors, sur du noir de rhodium chauffé au rouge, un mélange de gaz sulfureux et d'oxygène, les réactions (I) et (II) se produisent presque simultanément, et le rhodium fonctionne indéfiniment. Au-dessous de 600°, bien que s'oxydant déjà facilement, le rhodium ne donne pas encore son maximum d'effet ; à 600°, température à laquelle il fixe *le plus rapidement* l'oxygène, la courbe représentant les rendements en fonction des températures passe par son maximum ; mais vers 700-750°, RhO commence à se dissocier ; l'oxydation du métal devient donc plus difficile, et la courbe redescend.

Avec le platine, les choses se passent de la même façon. La température du rendement maximum est 400°, parce que, à cette température, le métal fixe *très rapidement* 40 volumes d'oxygène ; vers 500°, l'oxyde de platine (I) commence à se dissocier, et le rendement en SO^3 baisse. (D'autres causes, telles que la chaleur de réaction et l'action oxydante énergique de SO^3, peuvent en partie accélérer la dissociation de celui-ci).

b) *Oxydation du gaz ammoniac.* — $AzH^3 + 4O = AzO^3H + H^2O$.

Nous avons fait passer du gaz ammoniac, dégagé d'une solution concentrée, avec deux fois son volume d'oxygène, sur la masse de contact chauffée comme dans le cas de l'anhydride sulfureux. Les produits d'oxydation de AzH^3 (AzO^2, AzO^2AzH^4, AzO^3AzH^4, etc.) ont été absorbés au moyen d'une solution normale de soude caustique, contenue dans des laveurs et des boules de Lunge.

La quantité de AzH^3 utilisée dans une expérience nous était indiquée par le dosage de la solution de ce gaz au moyen de HCl. Quant à l'analyse des produits recueillis, nous l'avons effectuée de la manière suivante :

Sur une première prise, préalablement dépouillée de AzH^3, nous avons dosé l'excès de soude, c'est-à-dire la soude n'ayant

(1) Nos recherches nous permettent d'admettre, avec MM. Engler et Wöhler, que le platine oxygéné est un oxyde intermédiaire entre PtO et PtO^2.

pas été neutralisée par AzO^2H et AzO^3H (1); AzO^2H était dosé, sur une seconde prise, au moyen du permanganate de potassium, en tenant compte du fait que le dosage se passait en solution alcaline.

La quantité de soude ayant neutralisé AzO^2H, déduite du poids de la soude utilisée dans l'expérience, a donné la quantité combinée à AzO^3H, d'où AzO^3H.

Voici les résultats de nos expériences (exprimés en p. 100 du rendement théorique) :

En présence du platine (2 volumes d'O^2 pour 1 de AzH^3)

Températures	AzH^3 oxydé en AzO^3H	AzH^3 oxydé en AzO^2H	AzH^3 transformé
357°	39,7 p. 100	14,8 p. 100	54,5 p. 100
396°	48,3 —	31,8 —	80,1 —
450°	59,8 —	31,3 —	91,1 —
533°	70,1 —	27,5 —	97,6 —
562°	75,4 —	22,3 —	97,7 —
610°	70,0 —	21,7 —	91,7 —

En présence du rhodium (4 vol. d'O^2 pour 1 de AzH^3)

330°	—	2 p. 100	2 p. 100
380°	30,2 p. 100	8,1 —	38,3 —
445°	38,1 —	12,0 —	50,1 —
560°	45,4 —	19,3 —	64,7 —
620°	47,2 —	22,2 —	69,4 —
662°	48,8 —	20,9 —	69,7 —

Notons immédiatement que, en ce qui concerne l'action du platine, nos expériences sont en complet désaccord avec celles connues jusqu'ici.

M. W. Ostwald prétend que le noir de platine donne de mauvais résultats; aussi lui substitue-t-il une spirale de platine; d'autres auteurs n'ont obtenu, avec le noir de platine, à des températures voisines du rouge, que de l'acide nitreux ou plutôt AzO^2AzH^4, à 350°, et un mélange de AzO^2AzH^4 et de AzO^3AzH^4.

De notre côté, *avec le noir de platine comme catalyseur, nous n'avons recueilli que du peroxyde d'azote;* ce n'est que lorsque nous interrompions l'apport de AzH^3 à la fin de l'opération,

(1) Le méthylorange étant détruit par les acides de l'azote, nous lui avons substitué, avec succès, le paranitrophénol.

que nous constatons l'apparition d'épaisses vapeurs blanches de AzO^3AzH^4 et de AzO^2AzH^4.

Cette différence dans les résultats doit être attribuée à la composition du mélange gazeux plutôt qu'à la vitesse de son arrivée (1). En effet, en faisant passer un courant d'oxygène dans de l'ammoniaque — ce qu'ont fait les chimistes qui se sont occupés de la question —, nous n'avons jamais réussi, quelle que fût la concentration de la solution utilisée, à entraîner suffisamment de AzH^3, et le trop grand excès d'oxygène a donné constamment de mauvais rendements.

En ce qui concerne le rhodium, nous nous sommes vus dans la nécessité de modifier les proportions de notre mélange gazeux, car, à 400°-450°, le mélange de $AzH^3 + 2O^2$, facilement transformé en présence du platine, amenait le rhodium au rouge blanc, après quoi une explosion, avec production d'étincelles verdâtres, ne tardait pas à se produire, explosion qui, chassant aux extrémités du tube la masse de contact, mettait fin à l'expérience. En augmentant la proportion d'oxygène, nous avons réussi à diminuer la violence de la réaction, mais nous avons diminué aussi les rendements ; c'est ainsi que, au lieu de recueillir exclusivement du peroxyde d'azote, nous avons obtenu un mélange de ce peroxyde et de vapeurs blanches de sels d'ammonium.

Quoi qu'il en soit, *pendant toute la durée d'une expérience bien conduite, la masse de contact (Pt ou Rh) se trouve, en de nombreux points, portée au rouge vif*, ce qui ne se produit pas quand on fait passer un courant d'oxygène dans l'ammoniaque. On a, en outre, l'impression très nette que la production de peroxyde d'azote augmente au fur et à mesure que l'incandescence se généralise à la surface du catalyseur ; l'analyse des produits de la réaction confirme pleinement cette impression. Les températures indiquées dans le tableau ci-dessus sont naturellement celles du four, et non celles du catalyseur. En résumé, si la production de peroxyde d'azote est en relation avec l'incandescence de la masse de contact, cette incandescence elle-même est fonction de la proportion de AzH^3 contenue dans le mélange gazeux.

Comme il est assez difficile d'obtenir un débit de AzH^3 absolument régulier, on comprend pourquoi on peut avoir des différences de 4 à 6 p. 100 entre diverses expériences effectuées à une même température. Quant à la raison pour laquelle nos rendements sont toujours plus forts en AzO^3H qu'en AzO^2H — bien

(1) Le débit gazeux était, dans nos essais, de 650 à 700 cc. à la minute.

que, dans le cas du platine, on ne recueille que du AzO^2 —, elle est trop connue pour qu'il soit nécessaire d'y insister.

Mécanisme de l'oxydation catalytique de AzH^3. — Nous ne pouvons que résumer *très rapidement* ici les résultats auxquels nous ont conduits nos expériences. Disons immédiatement que AzH^3 ne peut s'oxyder d'après cette équation bien connue :

$$AzH^3 + 4O = AzO^3H + H^2O$$

car, à 300° déjà, AzO^3H se décompose complètement suivant l'équation suivante :

$$2\,AzO^3H = AzO + AzO^2 + H^2O + O^2$$

Il est évident que les vapeurs blanches de AzO^3AzH^4 et de AzO^2AzH^4 qu'on recueille la plupart du temps sont dues à des réactions secondaires. En outre, l'incandescence de la masse de contact, qui varie dans le même sens que la proportion de AzH^3 dans le mélange gazeux — jusqu'à une certaine limite, tout au moins — et l'examen des résultats que nous avons obtenus, montrent qu'il ne s'agit pas là d'une oxydation analogue à celle du gaz sulfureux ; si tel était le cas, en effet, l'oxydation de AzH^3 en présence du platine atteindrait certainement son maximum vers 400° et non vers 560°.

Si nous ajoutons qu'à froid déjà ou à une température modérée, lorsqu'ils sont chauffés, les noirs de platine et de rhodium ont *beaucoup plus d'affinité* pour l'hydrogène que pour l'oxygène, on se verra tout naturellement porté à admettre que nos catalyseurs s'unissent à AzH^3 pour donner des hydrures — ou des métaux hydrogénés — et pour *mettre en liberté de l'azote*, lequel, évidemment à l'état naissant (1), réagit immédiatement avec l'oxygène, sous l'influence de la température, en formant du peroxyde d'azote, par exemple. Ce dernier pouvant se trouver, à son tour, dans les parties froides de l'appareil, en présence de AzH^3 non transformé, s'y unira pour donner AzO^3AzH^4 et AzO^2AzH^4 d'après la réaction suivante :

$$2AzO^2 + 2AzH^3 + H^2O = AzO^3AzH^4 + AzO^2AzH^4$$

L'eau est fournie par une réaction tout aussi importante que la formation d'azote naissant, en ce sens qu'elle régénère le catalyseur. Nous voulons parler de l'oxydation des hydrures par l'oxygène au fur et à mesure de leur formation ; sans entrer dans

(1) Nous n'avons pas à définir ici l'état naissant ; qu'on admette que, dans le cas qui nous occupe, nous ayons affaire à de l'azote monoatomique ou qu'on donne de l'azote naissant une interprétation thermochimique, cela ne change rien à notre raisonnement.

les détails de cette réaction, disons simplement qu'on se trouve là en présence d'un système chimique composé de platine ou de rhodium, d'oxygène et d'hydrogène; or, chacun sait que, dans un tel système, *le métal ne tarde pas à être porté à l'incandescence.* Il est clair, de plus, que *cette chaleur supplémentaire* va jouer, dans l'union de l'azote naissant avec l'oxygène, un rôle, en tous cas aussi important, sinon plus important que la chaleur du four elle-même.

Donc, si l'incandescence n'est pas la cause de l'oxydation de l'azote, elle est la conséquence de l'oxydation des hydrures dont nous venons de parler. En augmentant la proportion d'oxygène de notre mélange gazeux — comme nous l'avons fait dans le cas du Rh — nous limitons la formation de ces hydrures, autrement dit la formation d'azote naissant, et nous empêchons ainsi AzH^3 d'être complètement décomposé.

Entre autres exemples susceptibles de justifier cette manière de voir, citons nos propres expériences utilisant le platine comme catalyseur. Nous avons dit que nous n'avions jamais obtenu de vapeurs de AzO^3AzH^4; ceci signifie que la totalité de AzH^3 était oxydée; en chauffant la soude destinée à absorber les produits de la réaction, nous n'avons jamais décelé trace de AzH^3, soit par le papier de tournesol, soit par l'odorat. Lorsque nous transformions, à 350°, les 54 p. 100 de AzH^3, 46 p. 100 de ce gaz était simplement oxydé en mettant en liberté de l'azote, lequel, par suite, très vraisemblablement, de la température trop basse du four, ne pouvait s'unir à l'oxygène. En élevant la température, on favorise, comme le montrent bien les résultats que nous avons obtenus, cette combinaison endothermique de l'azote et de l'oxygène. A 610°, la courbe de nos rendements est décroissante pour l'excellente raison qu'à cette température, comme l'expérience le montre, l'hydrure de platine commence à se dissocier.

Les oxydes métalliques agissent différemment; ainsi, l'oxyde cuivrique, chauffé au rouge dans un courant de AzH^3, est réduit en cuivre métallique, tandis que l'azote naissant est libéré :

$$3\,CuO + 2\,AzH^3 = 3\,H^2O + 2\,Az$$

Chauffé au rouge également dans un mélange de AzH^3 et d'oxygène, CuO donne la même réaction, mais, tandis qu'une partie de l'oxygène régénère le catalyseur — le mécanisme est analogue à celui que nous avons indiqué à propos de l'oxydation du SO^2 en présence de Rh — une autre partie de ce gaz oxyde l'azote naissant, et l'on recueille, à la sortie du four, un mélange de AzO^3AzH^4, de AzO^2AzH^4, d'AzH^3 non transformé, etc.

Cette explication de l'oxydation de AzH^3 n'a absolument pas la prétention d'être définitive, puisqu'elle s'appuie sur l'hypothèse de l'oxydation de l'azote naissant, hypothèse que nous n'avons pu encore vérifier expérimentalement.

Sur la filtration de la silice,

Par MM. P. Nicolardot et J. Koenig.

Le dosage de la silice, et, en particulier, celui du silicium, dans les ferro-siliciums, donne lieu à un grand nombre de contestations dans les transactions commerciales.

Cette question a déjà été étudiée par divers chimistes, notamment par MM. H. Cameron (1) et M. Hillebrant (2). M. Cameron recommande de procéder à cinq ou six évaporations successives, en mouillant chaque fois la masse avec de l'acide pour la dessécher ensuite à nouveau. Il suffirait, en réalité, de deux dessiccations en tout, pourvu que chacune d'elles soit prolongée pendant un temps suffisant et qu'on ait séparé la silice insolubilisée par la première évaporation. M. Hillebrant opérait sur le quartz ; il traitait par l'acide chlorhydrique la masse provenant de la fusion du quartz avec cinq fois son poids de carbonate de soude. Il retrouvait encore de la silice après une troisième évaporation. Il est d'ailleurs à noter que, lorsque la silice se sépare à l'état granulaire, comme dans l'attaque de certains silicates naturels, la quantité de silice restant en solution après la première évaporation est moindre.

Cette remarque, des plus importantes, est à rapprocher d'une expérience de M. Henry Le Chatelier, qui a attiré l'attention des chimistes analystes sur les essais de MM. Cameron et Hillebrant (3). Ce savant a pris des fragments de silice, débarrassée aussi complètement que possible de traces d'HCl et de chlorure de sodium par un lavage prolongé, par diffusion, dans l'eau distillée ; il a chauffé cette gelée de silice pendant 6 heures, en tube scellé, à la température de 320°. La gelée de silice a conservé exactement, après ce chauffage, la même consistance qu'avant l'expérience Il semble donc en résulter que la silice ne forme pas d'hydrates avec l'eau et qu'elle existe à l'état anhydre en pseudo-solution.

La silice précipitée serait à un état d'extrême division et pos-

(1) *Chemical News.*, LXIX, 1894, p. 171.
(2) *Journ. amer. chem. Society,* XXIV, 1902, p. 362.
(3) La silice et les silicates, p. 34-35. Hermann.

séderait toutes les propriétés habituelles des corps très ténus ; elle formerait ainsi avec l'eau des pâtes de consistance variable ; elle serait beaucoup plus rapidement attaquable aux réactifs chimiques, aux solutions alcalines, par exemple, que le sable quartzeux, en raison seulement de sa très grande finesse. Pour le même motif, elle passerait facilement à travers les filtres, même après plusieurs évaporations successives, phénomène bien connu en analyse chimique et difficile à expliquer quand on admet l'existence d'hydrates plus ou moins solubles. On serait ainsi conduit à considérer la silice, non plus comme un corps soluble, mais comme un corps rigoureusement insoluble, dont l'insolubilité même expliquerait l'extrême finesse (1).

Nous avons été amenés à étudier à nouveau la question de la filtration de la silice, à cause de l'apparition des nouveaux filtres préparés en France par MM. Brunin et Durieux.

Nous nous sommes efforcés, en tenant compte de la conception de M. Le Chatelier, d'essayer, non pas d'insolubiliser la silice, mais de voir dans quelles conditions il convenait de se placer pour la retenir le plus complètement par les nouveaux filtres.

Mode d'attaque. — Le même ferro-silicium a servi aux essais ; une prise d'essai de 1 gr. a été attaquée dans les conditions suivantes :

Après avoir été finement pulvérisé, nous l'avons fait fondre dans un creuset de platine avec le mélange de carbonate de soude 5 parties et nitrate de potasse fondu 2 parties ; après fusion, le creuset a été mis dans une capsule en platine de 400 cc. environ, traité par un peu d'eau chaude et abandonné ainsi pendant quelques instants pour permettre au culot de se détacher de la capsule de platine. Le tout a été recouvert d'une plaque de verre, et l'acide a été versé lentement, par petites quantités, jusqu'à dissolution complète.

Dans le cas où la masse est reprise par SO^4H^2, il faut opérer avec le minimum d'acide, parce que l'évaporation à siccité, qui est déjà difficile avec cet acide, serait presque impossible.

La filtration a été exécutée sur les papiers Starke und Aschenfreies Filtrier papier Max Dreverhoff's Dreverhoff's Dresden n° 207 D = 12 centim. 1/2, et toutes les évaporations ont été effectuées dans du platine. La pureté de la silice a été vérifiée, après calcination, par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique.

Des résultats obtenus, il ressort, conformément aux essais antérieurs rappelés ci-dessus, que la silice n'est pas complète-

(1) La silice et les silicates, p. 76. Hermann.

ment retenue par le filtre, même après une deuxième évaporation. Avec AzO^3H, qui ne permet pas d'obtenir une dessiccation complète, il est même possible de retrouver de la silice après une quatrième évaporation.

Le tableau suivant indique les résultats que nous avons obtenus :

	SO^4H^2	AzO^3H	HCl	AzO^3K puis SO^4H^2
1re évaporation	1,0005	0,9850	1,0175	1,0245
2e évaporation.....	0,0090	0,0300	0,0060	0,0020
3e évaporation.....	0,0075	0,0080	0,0005	0,0005
4e évaporation.....	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000
Total.....	1,0170	1,0235	1,0240	1,0270
Teneur en Si p. 100.	47,79	48,10	48,12	48,25

La teneur la plus élevée en silice est obtenue par l'emploi successif de AzO^3H et de SO^4H^2 ; mais la silice a une teinte rosée et il reste un résidu.

La reprise par l'acide chlorhydrique, universellement adoptée, est donc réellement la meilleure.

Température dite d'insolubilisation. — Les liqueurs chlorhydriques renfermant la silice à doser sont concentrées, puis évaporées à siccité et enfin maintenues pendant 3 heures au moins à une température de 110°. Il y a intérêt à ne pas dépasser cette température, afin d'éviter la décomposition des chlorures de fer, d'aluminium et autres, décomposition de laquelle il résulterait que la silice serait souillée d'oxydes ou de chlorures complexes, insolubles dans l'eau et difficiles à redissoudre par simple lavage du filtre. Il semble que les chimistes analystes sont à peu près d'accord sur ce point.

Mais, s'il y a intérêt à ne pas dépasser 110°, il faut s'assurer, dans le cas où l'on n'opère pas au bain de sable ou de cailloux, que la température des capsules mises à l'étuve est réellement voisine de 110°, afin de ne pas rendre l'opération trop longue.

Importance de la prise d'essai. — Il semble que celle-ci n'a aucune influence.

Voici les résultats obtenus en attaquant 1 gr. et 1/2 gr. de différents ferro-siliciums, toutes les autres conditions restant semblables.

La filtration a été effectuée sur des filtres marque Brunin A. G. (fusion, reprise par HCl, double filtration, la deuxième ne portant que sur les eaux acides).

	A		B		C		D		E	
1re filtration	0,467	1,003	0,4515	0,975	0,4675	1,0085	0,453	0,9695	0,4445	0,958
2e filtration.	0,010	0,015	0.014	0,0165	0,013	0,009	0,0195	0,009	0,012	0,011

Il n'y a aucune différence systématique entre les résidus obtenus à la deuxième filtration, suivant que la prise d'essai est de 1 gr. ou de 1/2 gr.

Evaporations successives. — La question est plus controversée. Combien d'évaporations sont nécessaires ? Faut-il évaporer deux fois dans la même capsule sans filtration intermédiaire ou avec une filtration intermédiaire ? La deuxième évaporation doit-elle porter sur tout le liquide filtré, sur les eaux de lavage ou au contraire sur le liquide acide ?

Ainsi que l'ont montré les résultats des essais exécutés en reprenant la masse fondue avec différents acides ou des mélanges d'acides, il est possible, même en évaporant dans des capsules de platine, de retrouver de la silice après une quatrième évaporation.

Les essais suivants, exécutés avec des filtres Drever et les acides fournissant les résultats les plus élevés pour la teneur en silicium :

	HCl		$AzO^3H + SO^4H^2$	
	Eaux acides	Eaux de lavage	Eaux acides	Eaux de lavage
1. Evaporation....	0,4530		0,4470	
2. Évaporation et filtration.....	0,0075	0,0005	0,0115	0,0005
3. Évaporation et filtration.....	0,0005	»	0,0025	»
Total.....	0,4615		0,4615	

et ceux exécutés, à titre de comparaison (mais avec HCl seulement) sur les filtres préparés par MM. Durieux et Brunin et avec le même échantillon :

	Filtres		
	Durieux	Brunin	Schleicher et Schüll
1. Evaporation.....	0,4440	0,4510	0,452
2. Evaporation et filtration	0,0125	0,0085	0,007
3. Evaporation et filtration.	0,0015	0,0015	0,001
Total.....	0,4580	0,4610	0,460

montrent qu'il est inutile d'évaporer les eaux de lavage. Mais il faut avoir soin, comme il a été fait pour tous les essais indiqués au cours de ce travail, de repasser à chaque filtration la moitié au moins du liquide filtré au début. Dans tous nos essais, les deux tiers du liquide ont été repassés. C'est là une vieille habitude bien connue de tous les chimistes analystes et qui a une réelle importance.

Pour tous les essais précédents, après chaque évaporation à siccité, la solution était filtrée ou seulement les eaux acides des lavages par décantation étaient à nouveau évaporées jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace de silice retenue sur les filtres.

La série d'expériences suivantes a été exécutée sur le même échantillon (Si 46 p. 100) et de la façon suivante :

Toutes les évaporations ont été effectuées dans des capsules en porcelaine ; mais après la première dessiccation, appelée insolubilisation, au lieu de filtrer, on a ajouté à nouveau 10 cc. d'HCl et l'on a évaporé à siccité une deuxième fois, puis on a filtré et lavé comme il a été dit.

Cinq séries de filtrations : 1° sur des papiers Munktell Berzélius ; 2° sur des papiers Drever ; 3° sur des papiers Schleicher et Schüll ; 4° sur des papiers Brunin ; 5° sur des papiers Durieux, ont fourni les résultats :

	Munktell	Drever	Schleicher et Schüll	Brunin	Durieux
	—	—	—	—	—
2 évaporations.	0,4580	0,457	0,455	0,4570	0,4570
Eaux acides .	0,0025	0,005	0,0055	0,0050	0,0040
Teneur p. 100 .	46,05	46,20	46,15	46,20	46,10

Les poids respectifs des cendres des filtres étaient :

Poids indiqués			Poids déterminés	
Munktell	Drever	Schleicher et Schüll	Brunin	Durieux
0,000045	0,001	0,0001	0,0007	0,0003

Les filtres Munktell employés étaient très anciens et avaient été achetés en 1905.

De ces essais, il résulte que les résultats obtenus sont tout à fait comparables, mais la filtration sur les filtres Munktell exige une heure et demie, alors qu'elle est terminée en une heure avec les autres filtres.

La quantité d'acide employée dans ce deuxième groupe d'expériences est exactement la moitié de celle nécessaire dans les expériences précédentes.

Conclusion.

En résumé, la silice ne paraît pas être insolubilisée ; elle est agglomérée par des évaporations successives. La proportion retenue est indépendante de la masse de la silice en jeu ; l'erreur absolue n'augmente pas avec la quantité de silice, et, par suite, l'erreur relative est diminuée. Elle dépend surtout du mode de décomposition des silicates, de la série des dessiccations et de la nature du filtre. Avec les filtres de fabrication bien homogène, les résultats sont toujours sensiblement les mêmes, et la quantité de silice retenue est toujours plus considérable avec les filtres les plus serrés.

Les filtres de fabrication française sont, à ce point de vue, peu différents des marques ordinaires allemandes Les filtres Munktell ont paru être les meilleurs, mais avec eux la filtration est très lente.

Deux dessiccations successives, avec une seule filtration sur un bon filtre à tissu serré, suffisent pour retenir la presque totalité de la silice, si l'on a soin de repasser les eaux filtrées par décantation, et le dosage de la silice, suffisamment précis, est rendu ainsi plus rapide.

Dosage du chlore en présence de matières organiques (suc gastrique, sérum et sang frais, lait),

Par MM. Sirot et Joret,
Ingénieurs agronomes, chimistes à la Station agronomique de l'Yonne.

Nous avons eu l'occasion de doser le chlore dans des produits organiques complexes, tels que suc gastrique et sang frais notamment.

On recommande, dans ce cas, d'effectuer d'abord une calcination ménagée et de doser le chlore sur le résidu. Cette calcination, outre qu'elle est très délicate, est parfois très longue et demande une surveillance attentive.

Nous avons comparé, sur plusieurs échantillons, les résul-

tats fournis à l'aide des méthodes habituelles par calcination, telles qu'on les indique dans les divers traités d'analyse, avec ceux obtenus sans passer par la calcination, après avoir simplement coagulé les produits par un précipitant approprié, dont la quantité varie évidemment avec la richesse présumée du produit en matière azotée.

Ce sont les résultats de cette simple comparaison qu'il nous paraît utile de noter ici.

I. *Suc gastrique.* — Pour ce produit, recueilli après le repas d'Eswald, il nous était demandé de doser le chlore sous les quatre formes suivantes, d'après les conceptions de Hayem et Winter : chlore total (T) ; HCl libre (H) ; chlore fixe (F) ; chlore combiné aux matières organiques (C).

D'après ces auteurs, HCl libre est l'acide volatil à 100°.

Le chlore total T est dosé sur une prise d'essai de 5 cc. de liquide stomacal filtré, qu'on évapore à siccité en présence d'un excès de carbonate de soude et qu'on calcine ensuite avec les précautions d'usage.

Sur une deuxième prise d'essai, on chasse HCl libre par une ébullition prolongée à 100°, puis on ajoute un excès de carbonate de soude, et l'on continue comme précédemment. On a ainsi F + C ; d'où H, par différence avec T.

Reste le chlore minéral ou chlore fixe, F, qu'on dose sur une troisième prise d'essai, d'où l'on chasse HCl libre, et qu'on calcine sans addition préalable de carbonate de soude destiné à brûler le chlore organique.

Willcox (*The Lancet*, 1905), qui appelle HCl actif l'ensemble de l'acide libre et de celui combiné aux matières protéiques et aux bases organiques, dose directement cet acide actif en titrant l'excès de nitrate d'argent versé sur 20 cc. de suc filtré, additionnés de 40 cc. d'eau distillée et 10 cc. d'AzO^3H. L'addition d'AzO^3H permet rarement d'avoir une solution limpide, ce qui peut être un inconvénient, et, de plus, l'excès de nitrate d'argent se trouve dosé en présence du chlorure d'argent, ce qui fausse les résultats, comme l'ont montré Rosanoff et Hill.

Pour doser le chlore du suc gastrique, sous les formes indiquées plus haut, nous avons utilisé le mode opératoire suivant, qui permet de supprimer deux calcinations sur trois.

Chlore total. — 10 ou 20 cc. de suc gastrique filtré (suivant le volume total dont on dispose) sont introduits dans un ballon jaugé de 100 cc. et additionnés de 10 ou 20 cc. du réactif acéto-picrique d'Esbach (acide picrique 10 gr., acide acétique 25 gr.,

eau q. s. pour 1 litre); on complète 100 cc. ; on agite et l'on filtre; les chlorures sont dosés sur une partie aliquote du filtrat par la méthode de Charpentier et Volhard (en séparant le précipité de chlorure d'argent par une deuxième filtration, facilitée par addition d'une pincée de talc).

La teinte jaune de l'acide picrique ne nuit nullement à la sensibilité de l'indicateur (alun de fer), comme nous l'ont montré des essais de titrage d'argent en milieu incolore et en milieu teinté par l'acide picrique.

Chlore minéral et chlore organique. — 10 ou 20 cc. de suc sont évaporés pour chasser HCl libre de Hayem et Winter ; le résidu est repris par un peu d'eau chaude, transvasé dans un ballon de 100 cc. et additionné de réactif acéto-picrique ; puis on continue comme dans le cas précédent.

Chlore fixe. — On opère par calcination, exactement comme il est indiqué d'ordinaire, avec les précautions essentielles.

Le tableau ci-dessous montre que les résultats sont comparables.

100 cc. de suc gastrique	T		C + F	
	après calcination	sans passer par la calcination	après calcination	sans passer par la calcination
N° 1 ..	335 milligr.	337 milligr.	325 milligr.	328 milligr.
2 ..	401 —	402 —	310 —	307 —
3 ..	324 —	328 —	310 —	313 —
4 ..	231 —	229 —	230 —	229 —
5 ..	310 —	310 —	303 —	306 —
6 ..	273 —	277 —	273 —	275 —
7 ..	241 —	237 —	240 —	237 —
8 ..	371 —	372 —	363 —	366 —
9 ..	204 —	204 —	200 —	200 —
10 ..	255 —	258 —	255 —	257 —

Si l'on avait pu croire, *à priori*, que le chlore organique pourrait se trouver faussé par ce mode opératoire, les chiffres suffisent à prouver que ce chlore est bien séparé de ses combinaisons organiques par le réactif picrique.

II. *Sang frais.* — Au cours de recherches personnelles, nous avons été amenés à doser le chlore dans du sang partiellement défibriné. Là encore, des essais comparatifs nous ont montré qu'on peut se dispenser de passer par la calcination. *A fortiori* on pourra éviter la calcination pour le dosage des chlorures dans le sérum sanguin, dosage courant en chimie physiologique. D'ordinaire, on l'effectue sur le résidu de la calcination ménagée,

en présence d'un excès d'un mélange d'azotate et de carbonate de soude, d'une quantité déterminée de sérum ou de sang, préalablement évaporée en présence du même mélange (voir le traité de Guiart et Grimbert).

Dans le cas de sang frais, pour une prise d'essai relativement faible, il fallait employer un volume important du réactif acétopicrique. Nous avons remplacé ce coagulant par le métaphosphate de soude acétifié (Denigès), en opérant comme suit : 20 cc. de sang, introduits dans un ballon jaugé de 200 cc. ont été additionnés d'environ 75 cc. d'eau distillée, de 8 à 10 gouttes d'AzO^3H pur, de 20 cc. d'une solution de métaphosphate de soude à 5 p. 100 et de 1 cc. 5 d'acide acétique ; on a complété le volume de 200 cc., et l'on a filtré après vive agitation. Les chlorures ont été titrés sur une partie aliquote du filtrat par la méthode Charpentier et Volhard, toujours après séparation du précipité de chlorure d'argent.

Sang partiellement défibriné		Chlore exprimé en NaCl pour un litre de sang : après calcination	Chlore exprimé en NaCl pour un litre de sang : sans passer par la calcination
de porc.....	1er essai.....	5 gr. 42	5 gr. 48
	2e essai.....	5 — 30	5 - 44
de vache....	1er essai.....	5 — 16	5 — 29
	2e essai.....	5 — 26	5 — 26

Nous avons opéré sur un sang de porc et un sang de vache ; les résultats ont été obtenus en double pour chacune des deux méthodes, et l'on voit par le tableau ci-dessus qu'ils sont parfaitement comparables, les écarts maxima étant 0,18 pour le sang de porc et 0,13 pour le sang de vache.

Le volume occupé par le précipité des matières organiques entraînées par le métaphosphate ne modifie donc pas le dosage. Nous avons d'ailleurs dosé les matières albuminoïdes dans les deux sangs ; elles sont de 198 gr. 1 par litre pour le sang de porc et de 211 gr. 8 pour le sang de vache, ce qui représente, en prenant 1 gr. 3 comme densité, un volume d'environ 3 cc. pour 20 cc. de sang ; ces 20 cc. étant étendus à 200, il est facile de voir que l'erreur maxima ne saurait dépasser 0 gr. 1 par litre.

Dans le cas du sérum, le volume des matières précipitées serait absolument insignifiant.

III. *Remarques concernant le dosage des chlorures dans le lait.* — La méthode de coagulation par le métaphosphate, signalée par Denigès, est celle qu'ont employée Mathieu et Ferré pour établir

leur CMS dans les laits de vache (*Annales des falsifications*, janvier 1914) et que nous avons utilisée nous-mêmes dans notre application de cette constante (*Annales des falsifications*, novembre-décembre 1916). A ce sujet, nous ferons ici une remarque : la plupart des laits que nous avons traités par le métaphosphate et l'acide acétique ont filtré très lentement et ont donné un filtrat persistant à rester louche. Seuls, les laits colostraux et quelques laits à forte acidité nous ont donné une filtration rapide et un filtrat limpide. Nous avons donc légèrement modifié la technique opératoire en acidifiant le lait avant d'ajouter le métaphosphate : aux 20 cc. de lait, étendus de 75 cc. d'eau, nous ajoutons 8 à 10 gouttes d'AzO^3H pur, puis 6 cc. de la solution de métaphosphate, 0 cc. 6 d'acide acétique, etc. On obtient ainsi une filtration très rapide et un filtrat absolument limpide.

La coagulation du lait par le réactif acéto-picrique, telle que l'a indiquée Thibault pour doser le lactose par le polarimètre, donne également un filtrat très limpide, sur lequel on peut doser les chlorures sans que la teinte jaune soit un obstacle au virage (on prend 20 cc. de lait, qu'on additionne de 20 à 30 cc de réactif, et l'on complète le volume de 200 cc., etc...).

On peut aussi doser les chlorures sur le liquide incolore obtenu par coagulation à l'aide du sous-acétate de plomb.

Voici d'ailleurs des résultats déterminés sur un même lait après coagulation par des réactifs différents :

Coagulation par	métaphosphate de soude sans AzO^3H	métaphosphate de soude avec AzO^3H	acide picrique	sous-acétate de plomb	Méthode officielle
NaCl par litre	1,81	1,80	1,86	1,85	1,79

Ayant eu la curiosité de déterminer les chlorures dans des laits de femme, nous avons remarqué que la coagulation au métaphosphate de soude, même après acidification préalable par AzO^3H, donne toujours une filtration très lente et un filtrat très louche (en raison de la nature spéciale de la matière azotée de ces laits) ; au contraire, le réactif acéto-picrique donne d'excellents résultats.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation de l'étain et du tungstène dans les wolframs stannifères. — M. TRAVERS (*Comptes rendus de*

l'Académie des sciences du 24 septembre 1917). — Le procédé que propose l'auteur s'applique même dans le cas où les minerais contiennent 50 p. 100 d'étain. On attaque le minerai préalablement porphyrisé par fusion avec du sulfite de soude anhydre, effectuée au moufle, au rouge vif, dans une capsule de porcelaine (le platine serait attaqué) ; la masse fondue est désagrégée par l'eau, diluée à 700 ou 800 cc. et faiblement acidulée ; le sulfure stanneux brun précipite, entraînant un peu de silice et de sulfures de fer ou de manganèse, *mais pas d'acide tungstique*, ce dont on peut s'assurer en fondant le précipité avec les carbonates alcalins et recherchant le tungstène à l'aide du chlorure titaneux ; on n'observe aucune coloration bleue (cette réaction permet de déceler 1 milligr. de WO^3 dans 200 cc. de liqueur) ; le précipité de sulfure stanneux est purifié par dissolution dans le sulfure d'ammonium chargé de soufre ; par précipitation du sulfosel obtenu, on a le sulfure stannique jaune, qu'on calcine à l'état de SnO^2.

Le tungstène est dosé sur une prise spéciale, attaquée de même par fusion au sulfite de soude anhydre. On reprend la masse fondue par les acides concentrés purs ($HCl + AzO^3H$) (1) ; la majeure partie du tungstène est précipitée à l'état d'acide tungstique mélangé à de la silice. En évaporant à siccité et en reprenant ensuite par HCl, on n'obtient pas la totalité de WO^3, parce qu'il se forme de l'acide métatungstique grâce à la présence des sels de soude. M. Travers obtient l'acide tungstique passé dans la liqueur par une seule insolubilisation, en l'entraînant préalablement par le fer (la teneur en fer habituelle des minerais (10 p. 100) suffit pour fournir l'hydrate de fer nécessaire). A cet effet, dans la liqueur provenant du filtrat de l'acide tungstique, on précipite par l'ammoniaque *sans excès*, de façon à ne pas dissoudre l'acide tungstique (on s'en assure au moyen du papier de tournesol sensible, qui doit rester légèrement rouge). Le précipité d'oxyde de fer est débarrassé des sels de soude par lavages à l'eau, puis dissous sur filtre par HCl chaud à 50 p. 100, en même temps que l'acide stannique qu'il a pu précipiter (une calcination même modérée du filtre rendrait insoluble l'acide stannique, qui serait ensuite compté comme WO^3) ; on évapore à siccité, et l'on reprend par HCl ; on obtient ainsi la totalité de l'acide tungstique restant ; on sépare la silice par les procédés ordinaires. L'acide tungstique ne retient que des traces d'oxyde de fer.

On peut s'assurer que la totalité de WO^3 a été entraîné par le fer en versant 1 ou 2 cc. d'une solution étendue de chlorure titaneux dans la liqueur provenant de la séparation du fer ; s'il se produit une très faible coloration bleue, on dose colorimétriquement les traces de WO^3 non entraîné.

(1) On emploie SO^4H^2 si l'on veut doser le titane.

Cette méthode permet d'estimer la teneur en WO^3 p. 100 à 0,2 p. 100 près. Le dosage de l'étain est rendu plus rapide et plus certain que par les méthodes habituelles.

Essai des cires (*Le Caoutchouc et la Gutta-percha* du 15 mars 1917). — La détermination de l'indice d'acidité libre et de l'incide d'acides combinés permet d'évaluer la pureté d'une cire.

On trouvera, dans le tableau suivant, la proportion d'acides libres et d'acides combinés évaluée en milligr.

	Acides libres	Acides combinés	Acides totaux	Rapport $\frac{C}{L}$
	L	C	L + C	
Cire d'abeilles	20	75	95	3,75
— de Carnauba . . .	4	75	79	19 —
— du Japon	20	200	220	10 —
— Acide stéarique . .	195	0	195	»

D'après M. Fabris, chimiste italien, le viscosimètre permet de se rendre compte de la pureté d'une cire, attendu que, lorsque celle-ci est dissoute dans la nitrobenzine, la solution obtenue diffère essentiellement, au point de vue viscosimétrique, des solutions que donnent les divers succédanés dissous dans le même solvant.

Voici les constantes minima et maxima des différentes cires et d'autres succédanés, le solvant étant pris comme unité.

Cire d'abeilles vierge . . .	de 15.23 à 16.30
— — blanche . .	de 16.54 à 17.53
— de Carnauba	de 42.03 à 43.03
— du Japon	de 20.71 à 21.12
Suif	de 6.31 à 8.50
Acide stéarique	de 12.39 à 13.05
Blanc de baleine	de 7.42 à 6.74
Paraffine	de 3.49 à 6.69

Les indications ci-dessus permettent de considérer une cire comme additionnée de cire de Carnauba ou de cire du Japon si sa viscosité est supérieure à 16 ; elle doit être considérée comme mélangée avec du suif, de l'acide stéarique ou de la paraffine, si la viscosité est inférieure à 15.

Une viscosité très faible est l'indice d'une adultération avec la paraffine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage approximatif de l'aspirine dans la novaspirine. — M. R. MILLER (*American Journal of pharmacy*,

1917, p. 155). — La méthode de dosage proposée par l'auteur est basée sur la propriété que possède la novaspirine (éther disalicylique de l'acide méthylène-citrique) de se colorer en jaune au contact de la soude, alors que l'aspirine ne donne aucune coloration.

On prend de 20 à 50 centigr. du produit à analyser ; on dissout cette prise d'essai dans 25 cc. d'alcool à 95° ; on ajoute de l'eau distillée de manière à obtenir 50 cc. de liquide ; on prélève de 2 à 5 cc. de cette solution ; on les additionne de 25 cc. d'eau et de 2 cc. de solution N/5 de soude ; au bout de 5 minutes, on compare la coloration avec celle de tubes témoins contenant des quantités connues de novaspirine.

Lait et eau de chaux. — MM. BOSWORTH et BOWDITCH (*Pharmaceutical Journal*, 1917, I, p. 337). — Le lait contient normalement du phosphate de chaux insoluble ; l'addition d'eau de chaux augmente cette quantité en précipitant des phosphates bi- et tricalciques. La réaction du lait devient presque neutre. Lorsque le lait de vache est additionné d'eau de chaux pour l'alimentation de l'enfant et dilué ensuite avec son volume d'eau, la quantité de phosphate de chaux soluble existant dans le mélange est plus faible que celle qui existe normalement dans le lait humain.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Annuaire du bureau des longitudes pour 1918. — 1 vol. de 870 pages (Gauthier-Villars, éditeur). Prix : 2 francs.

Ce recueil renferme, cette année, après les documents astronomiques, des tableaux relatifs à la métrologie, aux monnaies, aux heures légales, à la météorologie, à la réfraction astronomique, au magnétisme terrestre, aux données physiques et chimiques.

Voici les notices de cette année : Les cadrans solaires, par G. Bigourdan ; Le calendrier égyptien, par G. Bigourdan ; L'heure en mer, par J. Renaud ; Le soleil et le magnétisme terrestre, par M. Hamy ; La vie et l'œuvre de Gaston Darboux, par Emile Picard. Le *Supplément* qui donne le Calendrier pour l'année 1919 sera vivement apprécié également de nombre de lecteurs.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvel appareil de fractionnement pour les essences et autres produits volatils.

Par M. E. Hildt.

Lorsqu'il s'agit de séparer des pétroles bruts ou des huiles lampantes, on a recours à des appareils de distillation simple, fonctionnant dans des conditions de vitesse et de dimensions déterminées. Les résultats ne sont pas toujours comparables. Pour les essences légères, on opère généralement par fractionnements dans des appareils dérivant plus ou moins de la colonne Le Bel-Henninger, en protégeant ces colonnes contre les remous extérieurs. Il n'est pas toujours possible d'obtenir un fractionnement complet avec une seule colonne.

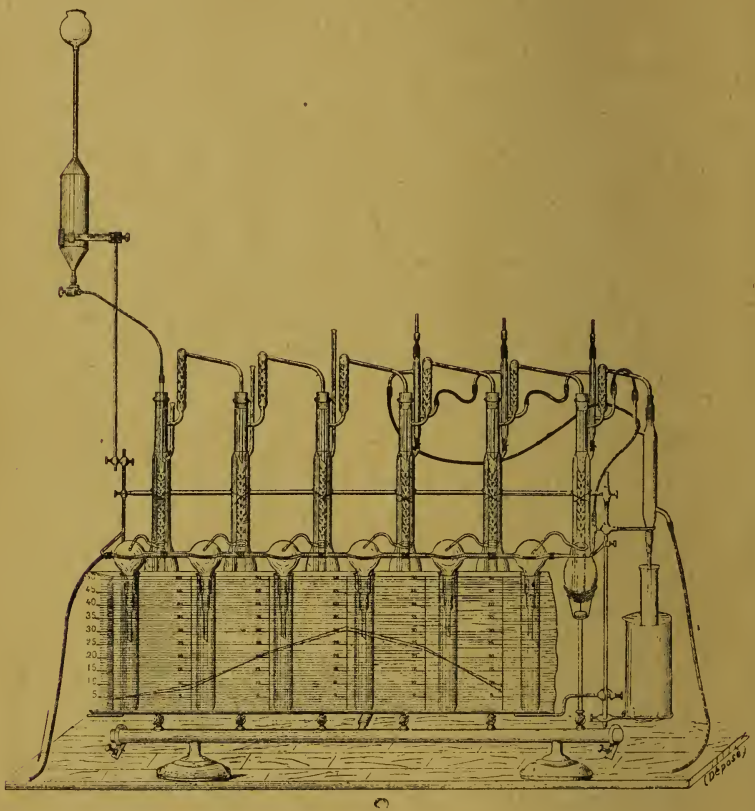
L'appareil faisant l'objet de cette note évite les inconvénients des variations atmosphériques, les difficultés du réglage et les corrections thermométriques.

Le principe n'en est pas nouveau ; il est basé sur la séparation des liquides vaporisables suivant leur température d'ébullition, et, si ses éléments en verre ont la forme des appareils à pointe de Vigreux, rien n'empêcherait d'employer, dans l'industrie, des éléments métalliques avec des plateaux quelconques.

Le support de l'appareil est à six brûleurs, servant à chauffer six matras en série, donc six éléments semblables donnant sept fractions qui, dans le cas des essences légères par exemple, correspondent à des écarts de température de 20° en 20°, soit au-dessus de 150°, de 130° à 150°, de 110° à 130°, de 90° à 110°, de 70° à 90°, de 50° à 70°, et au-dessous de 50°.

Ces six éléments ne différant que par quelques détails secondaires, il suffit de décrire complètement l'un d'eux, qui se compose essentiellement d'un tube à pointes internes, à cinq plateaux, soudé dans le col d'un ballon où l'on a introduit d'avance une fraction de pétrole bouillant entre deux températures bien déterminées; ce ballon est chauffé directement; les vapeurs produites se condensent dans un tube à reflux soudé latéralement à la partie supérieure du ballon et refroidi par un manchon à circulation d'eau. Le tube de Vigreux central se trouve ainsi chauffé dans ses différents plateaux à des températures régulièrement décrois-

santes, la température la plus basse du plateau supérieur étant bien connue et pouvant être vérifiée facilement de temps en temps au thermomètre. Les produits condensés dans chaque tube analyseur, ainsi chauffé extérieurement à température constante, peuvent être évacués à la fin de chaque opération et même



pendant la marche, grâce à un petit siphon qui, partant du fond de chaque tube analyseur et traversant le ballon, aboutit dans un petit entonnoir sphérique à double paroi avec circulation d'eau, placé simplement sur une éprouvette graduée. Ces six siphons sont munis, vers leur base, d'un petit renflement latéral destiné à loger un léger index de mercure placé dans la courbe inférieure du siphon.

L'essence à examiner est placée en charge dans un petit réservoir dont le tube de vidange en cuivre très fin, muni d'un robinet

à pointeau, vient s'engager par un joint en caoutchouc dans un tube de verre fixé dans le col du premier analyseur, à la hauteur du premier plateau. Le réglage de l'admission se fait aisément, grâce à ce pointeau, de manière à pouvoir toujours compter les gouttes qui tombent. Ce premier analyseur, qui est chauffé par les vapeurs d'une fraction bouillant entre 150°-160°, est donc alimenté directement en liquide ; servant en même temps de vaporisateur, son chauffage devra être réglé.

Chaque goutte d'essence qui arrive dans ce premier analyseur est donc instantanément soumise au fractionnement. Elle abandonne dans le premier analyseur tous les produits condensables vers 150° ; les vapeurs des fractions plus légères continuant leur course viennent s'analyser à leur tour dans le deuxième élément, chauffé par une fraction bouillant entre 130° et 140° et n'y laissent que les produits condensables entre 130° et 150°, et ainsi de suite jusqu'au sixième analyseur, qui, chauffé par les vapeurs d'une fraction bouillant à 50°-60°, ne laisse sortir que les éthers condensables au-dessous de 50°, mais retient les produits condensables entre 50° et 70°. Les éthers plus volatils, condensés dans un petit réfrigérant qui prolonge le tube abducteur du sixième élément, sont recueillis à part.

Pour compléter le travail de chaque analyseur et éviter les entraînements mécaniques, chaque tube abducteur est muni d'un petit déflegmateur Vigreux. Un courant d'eau refroidit l'ensemble des condenseurs.

Résultats. — Par l'opération ainsi conduite, on obtient en volumes, dans un temps très court, un diagramme du fractionnement de l'essence pour des écarts de température de 20° en 20°, volumes lus directement sur la graduation des éprouvettes ou représentés graphiquement par les hauteurs des liquides dans des tubes de même calibre, posés devant une feuille préalablement graduée horizontalement.

Cet appareil a permis de faire, parallèlement avec la méthode officielle donnée par l'aéronautique militaire, des courbes moyennes pour 1914-1915-1916 des essences destinées à l'aviation.

Avantages. — 1° Le réglage direct de la vitesse de distillation est assuré par le robinet pointeau.

2° Il n'est guère possible, dans un ballon distillatoire ordinaire, de pousser la distillation d'une essence ou d'un produit volatil jusqu'au bout. Il reste un résidu qui a été soumis à une surchauffe prolongée et nuisible. Le fractionnement complet de

chaque goutte, qui se produit dans notre appareil, dès l'admission de cette goutte, est assurément préférable.

3° Chaque analyseur est à l'abri des remous d'air, grâce à la gaine de vapeurs qui l'entoure, et, comme les bains extérieurs sont de même nature que les fractions obtenues, les variations de la pression atmosphérique sont sans influence sensible sur le fractionnement.

4° Enfin, la présence de traces d'humidité est facilement décelable, même sur 100 cc., dans l'analyseur 90°-110°.

Cette méthode de fractionnement est applicable à bien d'autres composés volatils, à condition de choisir, en chaque cas, des bains à écarts convenables de température.

Pour certains mélanges, il peut être avantageux de serrer de plus près certaines fractions, et, par suite, de rapprocher de beaucoup certaines parties de l'échelle ; tel est le cas, par exemple, pour les benzols, les alcools, les térébènes et beaucoup de corps analogues, auquel cas les températures d'ébullition des bains choisis seront les températures mêmes des corps à séparer.

Détermination de la pureté de l'huile de ricin,

Par M. C. Frabot.

Sous ce titre, M. Chercheffsky a fait paraître, dans le numéro d'avril de ce recueil, une critique de la méthode que j'ai publiée (*Annales de chimie analytique*, 1917, p. 27; 1918, p. 7) pour la recherche et le dosage des huiles étrangères dans les huiles de ricin, et il a préconisé, comme étant la méthode la plus simple et la plus rigoureuse, pour cette recherche et ce dosage, un procédé basé sur la détermination de la température critique de dissolution de l'huile dans l'alcool éthylique à 85°.

Je n'ai pas l'intention de reprendre à mon tour la question ni de faire la critique de la critique de ma méthode. En matière de chimie analytique, et particulièrement dans la chimie des matières grasses, il n'y a point de méthode si parfaite qu'elle rende impossible d'en concevoir de nouvelles. Aussi l'analyste doit-il, pour se faire une opinion justifiée, utiliser toutes celles susceptibles de lui apporter un élément d'appréciation. C'est par l'accumulation des matériaux, des renseignements, des chiffres, que la certitude pourra s'imposer, et, dans cet ordre d'idées, j'ai voulu simplement apporter, modeste artisan, une pierre à cet édifice.

Ma méthode, comme celle de M. Chercheffsky, seront appliquées utilement.

Toutefois, condensant rapidement les avantages de la méthode que j'ai publiée, je me permets de faire remarquer que la détermination de la température à laquelle se trouble la solution alcoolique de l'huile de ricin (1 volume d'huile, 4 volumes d'alcool à 95°) n'offre aucune des difficultés que semble redouter M. Chercheffsky et qu'il est aussi facile et aussi certain de déceler qualitativement, par ce moyen, la présence d'une huile étrangère que par le procédé qu'il préconise.

Mes occupations actuelles m'ont donné l'occasion d'examiner un nombre considérable d'échantillons d'huile de ricin de toutes provenances, et ce procédé de recherche m'a toujours donné satisfaction.

Quant à la détermination quantitative, le procédé d'extraction à l'éther de pétrole offre, malgré les défauts que lui trouve M. Chercheffsky et sur lesquels je reviendrai plus loin, l'incontestable avantage de permettre, indépendamment de l'approximation suffisante qu'on en obtient, d'avoir une huile extraite beaucoup plus riche en huile étrangère que l'huile primitive, ce qui permet d'établir sa nature, soit par des réactions caractéristiques, soit par la détermination d'indices. J'ajoute même que, dans le cas d'une huile peu adultérée, une deuxième extraction, faite en suivant le même mode opératoire sur l'huile extraite dans une première opération, augmente encore la rigueur de la détermination et la facilité de la recherche de l'huile étrangère.

C'est ce que ne permet pas le procédé de M. Chercheffsky. Si la température critique de dissolution dans l'alcool éthylique à 85° permet de reconnaître la présence d'une huile étrangère, même en petite quantité, elle ne saurait, en aucun cas, faciliter la recherche de la nature de cette huile étrangère.

La méthode que j'ai décrite permet, d'une part, de reconnaître facilement, rapidement et certainement la présence, en quantité voisine de 1 p. 100, d'une huile étrangère, d'autre part de doser cette huile de façon suffisamment précise et enfin de réaliser une concentration en huile étrangère qui en rend la détermination plus aisée.

La méthode de M. Chercheffsky ne la dépasse en rigueur ni au point de vue qualitatif, ni au point de vue quantitatif, et elle ne donne aucun moyen pour la détermination ultérieure de la nature de l'huile ajoutée.

Je désire maintenant revenir sur les critiques faites par M. Cher-

cheffsky concernant le solvant que j'ai choisi, c'est-à-dire l'éther de pétrole.

Il ne m'a point échappé que ce solvant offrait des inconvénients du fait qu'il ne constitue pas un composé défini, à point d'ébullition constant et que les variations de sa composition pouvaient exercer une influence considérable sur son pouvoir dissolvant à l'égard de l'huile de ricin. Je l'ai si bien compris que ma note de janvier 1918 est tout entière consacrée à l'étude des variations du pouvoir dissolvant de *produits américains*, qui sont ceux dont nous disposons presque exclusivement, et j'ai montré que ce pouvoir dissolvant était maximum pour les portions distillant vers 180°.

Il est indéniable que la nature des carbures constitutifs de l'éther de pétrole utilisé joue également un rôle considérable.

La solubilité de l'huile de ricin, qui est faible dans les carbures à chaîne longue (série aliphatique) des produits américains, augmente sensiblement avec les produits contenant des carbures des séries naphténique et aromatique tels que les pétroles des îles de la Sonde et les pétroles d'origine russe par exemple, et j'ai eu l'occasion de tenter de mettre à profit ces différences de solubilité pour essayer de reconnaître, dans certaines essences de pétrole, la présence de carbures alicycliques et cycliques.

C'est qu'en effet les essences contenant des carbures aromatiques, même en assez faible quantité, peuvent dissoudre une proportion d'huile de ricin plus importante que les essences ne contenant que des carbures aliphatiques. C'est ainsi que, puisant parmi un certain nombre de résultats destinés d'ailleurs à figurer dans un autre travail, je puis citer les suivants, qui sont fort intéressants :

Solubilité d'une huile de ricin pure dans une essence de pétrole d'origine américaine distillant entre 55° et 120° (mode opératoire indiqué précédemment)	13 gr. 40
Solubilité dans la même essence contenant 1 p. 100 de benzène	16 gr. 10
Solubilité dans la même essence contenant 2,5 p. 100 de benzène	18 gr. 33
Solubilité dans la même essence contenant 5 p. 100 de benzène.	29 gr. 80
Solubilité dans la même essence contenant 10 p. 100 de benzène	34 gr. 70

Les carbures naphténiques augmentent également sensible-

ment ce pouvoir dissolvant, et certaines portions d'essence de Bornéo, distillant aux environs de 80° et particulièrement riches en méthylcyclopentane et cyclohexane dissolvent entièrement l'huile de ricin dans les conditions opératoires décrites précédemment.

Aussi des essences d'origine roumaine et galicienne, dans lesquelles d'ailleurs la présence de carbures des séries alicyclique et cyclique est mise en évidence par les densités et les indices de réfraction des diverses fractions de distillation comparées aux mêmes constantes des fractions distillant entre les mêmes écarts de température et provenant d'essences ne contenant pratiquement que des carbures aliphatiques, m'ont-elles donné des pouvoirs dissolvants à l'égard de l'huile de ricin sensiblement supérieurs à celui d'une essence américaine ayant les mêmes points extrêmes d'ébullition.

Voici quelques chiffres :

Solubilité d'une huile de ricin pure dans une essence de pétrole d'origine américaine distillant entre 55° et 120° (mode opératoire indiqué précédemment) 13gr. 40

Solubilité de la même huile dans des essences de pétrole d'origine roumaine et galicienne.

N° I	50gr. 57
N° II	40gr. 15
N° III.	23gr. 08
N° IV.	38gr. 40
N° V	48gr. 13

Je suis donc d'accord avec M. Chercheffsky lorsqu'il affirme l'importance de la constitution d'un éther de pétrole relativement à son pouvoir dissolvant à l'égard de l'huile de ricin. Qu'il veuille bien croire, d'ailleurs, que cette question m'avait préoccupé dès le début, mais elle ne m'a pourtant pas empêché d'adopter ce solvant dès lors que, dans l'ignorance de l'origine de l'éther de pétrole utilisé, il est toujours facile d'effectuer un essai témoin avec une huile de ricin pure, qui donnera, pour toute une série d'essais, la valeur de la caractéristique de solubilité de cet éther de pétrole.

M. Chercheffsky objecte que la solubilité de l'huile de ricin dans un éther de pétrole doit varier en raison de son acidité plus ou moins élevée. Le fait est exact ; la solubilité est d'autant plus grande que l'acidité est plus considérable ; mais il convient de ne pas oublier que j'ai proposé cette méthode pour l'essai des huiles de ricin utilisées au graissage des moteurs d'aviation et

que, l'acidité tolérée pour cet usage spécial étant nécessairement limitée en raison de l'attaque possible des pièces métalliques aux hautes températures d'emploi, les huiles essayées ont toutes une acidité très voisine (10 à 15 gr. par litre, exprimée en acide oléique). Dans les essais que j'ai publiés dans la note de septembre 1917, les variations de solubilité qu'on peut relever dans les 12 échantillons examinés provenaient de l'acidité dans une certaine mesure, car les variations de solubilité étaient dans le même sens que les variations d'acidité. On a pu constater, d'ailleurs, que les variations étaient faibles.

Pour des huiles à acidité très différente, les variations de solubilité ne sont pas non plus très considérables. C'est ainsi que, pour un même éther de pétrole, trois huiles de ricin à taux d'acidité très différent ont donné les chiffres suivants :

Huile de ricin à 15 gr. d'acidité par litre . . .	10 gr. 74
Huile de ricin à 25 gr. » . . .	11 gr. 17
Huile de ricin à 35 gr. » . . .	12 gr. 05

Ainsi donc dans les limites des valeurs d'acidité des huiles de ricin destinées au graissage, la teneur en acides libres n'influence pas sensiblement la quantité d'huile dissoute, et le dosage conserve une approximation largement suffisante.

Je tiens également à revenir sur la critique faite par mon honorable collègue du fractionnement du produit que j'avais désigné sous le terme *éther de pétrole provenance Poulenc* dans ma note de janvier 1918.

Les chiffres que j'ai donnés sont exacts, et, sans vouloir infirmer la valeur de ceux donnés par M. Chercheffsky, dont la compétence est connue, je me permets de faire remarquer que cette densité moyenne de 0,660 à 0,665, qu'il donne pour des produits distillant entre 38° et 75°, n'est pas rigoureusement exacte et qu'il m'est arrivé fréquemment de trouver, pour des gazolines américaines distillant entre 35° et 105° (19e/20e), des densités de 0,656 à 0,659. Il n'y a donc rien de surprenant que l'éther de pétrole que j'ai pris et distillant entre 33°2 et 76°, ait une densité de 0,642.

D'autre part, l'écart entre la moyenne des densités des portions et la densité réelle que relève justement M. Chercheffsky a une raison d'être très simple. En fractionnant cet éther de pétrole, j'avais pour but, non pas d'obtenir une rigueur de fractionnement absolue, mais un certain nombre de fractions de densité et de point d'ébullition différents ; aussi la condensation des produits distillés n'a pas été faite avec tous les soins qu'on y apporte

lors d'un fractionnement rigoureux, et la dernière portion n° 10 avait un volume beaucoup plus faible que celui qu'elle aurait dû avoir, si faible que, dans mon tableau, je n'ai point donné son pouvoir dissolvant à l'égard de l'huile de ricin. Si bien qu'en calculant la densité moyenne au moyen des densités des dix portions, M. Chercheffsky a obtenu une valeur trop forte.

Les densités des deux premières fractions lui paraissent anormales, et le point d'interrogation que discrètement il place à la suite de la valeur 33°2, que j'ai donnée pour la température de distillation, indique que là aussi il y a doute dans son esprit. Je suis obligé ici encore d'être affirmatif ; ces points d'ébullition et ces densités, plus faibles que le point d'ébullition et la densité du pentane normal, indiquent simplement une teneur assez élevée en isomères du pentane.

Que cet éther de pétrole paraisse singulier et mérite plus spécialement le nom de pentane commercial, c'est possible, mais cela importait peu pour les conclusions que j'étais appelé à en tirer, puisqu'il ne s'agissait que de déterminer le pouvoir dissolvant des fractions diverses.

Je m'excuse de m'être étendu aussi longuement dans la présente note, et je conclus :

1° que, pratiquement, la recherche qualitative de la présence d'une huile étrangère dans une huile de ricin par la détermination de la température de trouble de la solution alcoolique de l'huile, comme je l'ai indiquée, est intéressante, rapide et précise ;

2° que, malgré les variations du pouvoir dissolvant des carbures divers contenus dans les essences de pétrole, la détermination quantitative de la proportion d'huile étrangère ajoutée à une huile de ricin, au moyen de l'éther de pétrole, est suffisamment précise si l'on fait simultanément un essai témoin sur une huile type pure ;

3° que l'extraction par l'éther de pétrole permet une détermination plus aisée de la nature de l'huile étrangère ajoutée.

Dispositif permettant le nettoyage rapide des picnomètres,

Par M. Marcel Dugardin, ingénieur-chimiste.

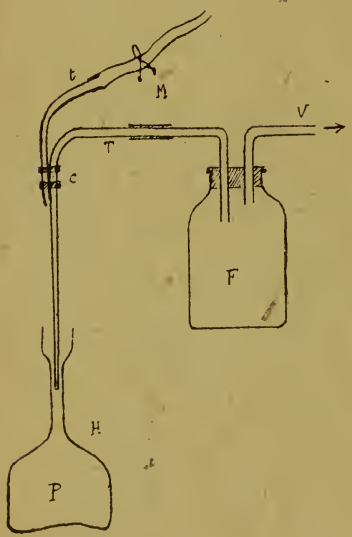
Le nettoyage des picnomètres est toujours une opération pénible, par suite du faible diamètre de la tige qui surmonte l'appareil. Il s'en suit que des nettoyages peuvent parfois être insuffisants et conduire à des erreurs sensibles.

Un dispositif très facile à construire permet d'obvier à cet

inconvénient et de faire rapidement un nettoyage complet de l'appareil.

Il consiste en un tube de verre coudé à angle droit T et étiré sur une longueur légèrement supérieure à la hauteur du picnomètre. Le diamètre extérieur de la partie effilée doit être tel qu'elle puisse pénétrer librement dans le col de l'appareil sans risquer de se coincer (une pipette Pasteur réalise très bien ces conditions).

Ce tube est mis en relation avec un flacon d'une capacité d'environ 1 litre, dont le bouchon laisse passage à un autre tube V, relié à une trompe à vide; enfin, un troisième tube *t* beaucoup plus court, est fixé le long du premier à l'aide de deux petites rondelles de caoutchouc à la hauteur C; son extrémité est également légèrement effilée. Ce tube est en relation soit avec un robinet d'eau, soit avec un récipient garni d'eau qui sert pour le nettoyage. En outre, une pince de Mohr est fixée sur son parcours.



La manœuvre est des plus simples: on soulève le picnomètre rempli du liquide à évacuer, de façon que le tube T arrive au fond de l'appareil; en même temps, on met en marche la trompe à vide; lorsque tout le liquide est passé dans le flacon F, on abaisse légèrement le picnomètre jusqu'à ce que la base de l'effilure arrive à la partie inférieure H de la tige; on fait alors arriver l'eau à l'aide de la pince M. Dans ces conditions, le vide partiel qui se fait à l'intérieur du ballon la force à pénétrer et à être violemment pulvérisée sur toutes les parois internes, assurant ainsi un nettoyage parfait.

Lorsque l'appareil est complètement garni d'eau, on ferme la pince, et l'on remonte comme précédemment. La vidange s'effectue de nouveau ; on recommence trois ou quatre fois l'opération, ce qui demande à peine cinq minutes.

Constitution de l'acidité fixe des vins sains et des vins malades,

par M. J. Laborde,
Directeur-adjoint de la Station agronomique et œnologique de Bordeaux.

L'acidité fixe des vins est, en principe, l'acidité de l'extrait sec obtenu dans le vide et de manière que toute l'acidité volatile soit chassée, ou plus simplement, la différence entre l'acidité totale et l'acidité volatile. Or, comme l'acidité totale, l'acidité fixe est une donnée conventionnelle, non seulement parce qu'elles expriment des quantités équivalentes d'acide sulfurique par litre, ou bien, suivant la Convention internationale, des volumes de liqueur alcaline normale par litre, mais encore parce que les diverses réactions employées pour indiquer la fin des titrages acidimétriques sont également conventionnelles. Par conséquent, on ne peut accorder à ces données analytiques qu'une précision relative.

Quoi qu'il en soit, il est intéressant de savoir dans quelles proportions entrent les principaux acides fixes du vin pour constituer le chiffre d'acidité fixe trouvé à l'analyse. Cette question me paraît pouvoir être résolue d'assez près grâce à la méthode de séparation et de dosage des acides lactique, succinique et malique que j'ai fait connaître précédemment (1).

Si l'on considère un vin blanc ou un vin rouge privé de ses matières tannoïdes par l'acétate mercurique, leurs acides organiques fixes peuvent être classés en deux groupes : 1° ceux qui sont solubles dans le mélange éthéro-alcoolique dans les conditions d'extraction que j'ai précisées, et qui peuvent être séparés et dosés comme il a été dit ; 2° ceux qui restent insolubles dans ce mélange, et qu'on peut redissoudre dans l'eau chaude ; l'acide tartrique, à l'état de crème de tartre, est de beaucoup le plus important, car il ne peut exister avec lui qu'un léger supplément d'acidité qui sera considéré plus loin. Par conséquent, en ajoutant à l'acidité soluble l'acidité de l'acide tartrique à l'état libre et retranchant l'alcalinité des cendres, on doit trouver des chiffres très voisins de ceux que donne le dosage global de l'acidité fixe.

Le tableau I donne quelques exemples des résultats obtenus en analysant des vins de cette manière.

On voit que l'acidité sulfurique des divers acides fixes dosés,

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1918, p. 35.

diminuée de l'alcalinité des cendres, donne déjà des chiffres très voisins de ceux de l'acidité fixe globale. L'écart diminue encore lorsqu'on ajoute le supplément d'acidité obtenu en retranchant de l'acidité insoluble dans le liquide éthéro-alcoolique, mais soluble dans l'eau chaude, l'acidité de l'acide tartrique total à l'état de crème de tartre dosée séparément. Cette acidité supplémentaire est due à de très petites quantités des divers acides solubles non entraînées par le dissolvant, de tannin, de phosphates acides, etc. Quant aux proportions d'acidité fixe non retrouvées, elles sont relativement faibles et plus petites pour les vins blancs que pour les vins rouges. La différence est en rapport avec les doses de matières tannoïdes beaucoup plus grandes dans les vins rouges que dans les blancs. L'acidité de ces matières compte dans l'acidité fixe, mais il est difficile de savoir exactement dans quelle mesure. Elle est cependant assez faible, car, pour une dose moyenne de 4 gr. d'œnotanin et de matière colorante, la différence d'acidité entre le vin primitif et le vin décoloré au noir pur ne dépasse pas quelques décigrammes par litre.

TABLEAU I.

Nature des dosages	Vins rouges		Vins blancs		Vins rouges Algérie 1914	
	Gironde 1916	Dordogne 1915	Gironde 1915	Aude 1916	n° 1	n° 2
Alcool	10°,4	8°,0	10°,1	10°,5	10°,2	9°,9
Acidité totale	4,4 gr.	3,57 gr.	5,97 gr.	4,32 gr.	7,49 gr.	6,3 gr.
» volatile	0,54	1,70	0,72	0,42	0,36	0,39
» fixe	3,92	1,87	5,25	3,90	7,13	5,98
Matières tannoïdes	4,10	3,60	»	»	2,87	2,50
Acide lactique	1,90	1,40	1,06	1,95	0,84	0,84
» succinique	0,75	0,65	0,69	0,61	0,71	0,63
» malique	1,15	0,45	2,86	0,50	4,26	3,41
» tartrique	2,04	1,66	2,80	2,88	2,80	3,47
» citrique	»	»	»	»	1,66	1,10
Acidité sulfurique des divers acides fixes	3,86	2,71	5,05	3,97	7,25	9,55
Alcalinité des cendres	0,63	1,35	8,61	0,49	0,91	1,01
Acidité libre	3,23	1,36	4,44	3,48	6,34	5,54
» insoluble supplémentaire	0,27	0,19	0,60	0,20	0,45	0,18
Acidité retrouvée	3,50	1,55	5,04	3,68	6,79	5,64
» non retrouvée	0,42	0,32	0,21	0,22	0,54	0,34

Donc l'acidité soluble dans l'alcool-éther et l'acidité insoluble, due surtout à l'acide tartrique, constituent la partie la plus importante de l'acidité fixe, puisque leur somme ne laisse que

très peu de place pour les autres acides fixes que peuvent contenir les vins.

D'après la constitution de l'acidité fixe soluble, on voit que l'acide lactique existe le plus souvent en quantité notable dans les vins divers, même dans ceux qui sont parfaitement normaux au point de vue de l'influence des ferments filiformes. La proportion d'acide succinique ne varie pas beaucoup, tandis que, pour l'acide malique, on a des chiffres très différents qui dépassent quelquefois ceux de l'acide tartrique ; nous allons d'ailleurs retrouver des variations encore plus grandes en étudiant des vins présentant certaines particularités quant à leur composition générale ou à leur état de conservation.

Vins d'Algérie anormaux. — En 1914, on a récolté, dans certaines régions de l'Algérie, des vins de richesse alcoolique moyenne, mais qui présentaient des anomalies dans leur constitution, notamment concernant l'acidité fixe, sans qu'il y eût lieu de leur refuser la qualité d'être loyaux et marchands. Le tableau I donne les résultats de l'étude de l'acidité fixe de deux échantillons de ces vins.

On voit que les différences entre l'acidité fixe totale et l'acidité fixe retrouvée après séparation et dosage des divers acides ne sont pas très considérables, et elles doivent être diminuées de l'acidité due aux matières tannoïdes. Ces deux vins contenaient des doses assez fortes d'acide citrique, dont une partie provenait vraisemblablement de l'addition légale faite en vue de fixer la couleur du vin.

Les proportions d'acide malique étaient assez élevées, surtout pour des vins rouges, ce qui démontre que la maturation était insuffisante lorsque les raisins furent vendangés ; d'autre part, l'analyse complète du vin démontra que la pourriture grise avait dû être la cause de cette récolte hâtive.

Mais la fermentation du moût avait été normale grâce à l'acidité élevée du milieu qui avait empêché l'intervention des ferments de maladie, ainsi que le montrent la faiblesse de l'acidité volatile et de la quantité d'acide lactique trouvée dans ces vins, ainsi que la dose élevée d'acide malique qu'ils avaient conservée, car l'action microbienne le fait au contraire disparaître très facilement, comme vont le montrer les exemples ci-dessous.

Désacidification partielle des vins. — On sait que, dans certaines années très défavorables à la maturation du raisin, l'acidité fixe des vins jeunes est beaucoup plus élevée que dans des conditions normales. Toutefois, pendant la première année

de conservation, ce défaut peut s'atténuer beaucoup par une désacidification spontanée ; elle a été étudiée par divers auteurs, notamment par MM. Muller-Turghau et Osterwalder, qui ont isolé divers organismes capables d'attaquer l'acide malique (1).

Dans un vin de la Gironde de 1912, année où les vins furent particulièrement acides, j'ai pu suivre les progrès de la désacidification de la manière suivante : des échantillons de ce vin furent pasteurisés en bouteilles à 70° en décembre 1912 pour servir de témoins, et, au mois de juin 1913, de nouveaux échantillons furent pris dans les barriques conservées à la propriété dans les conditions habituelles, alors que le vin était en pleine fermentation microbienne donnant un dégagement très marqué de gaz carbonique (2). Quelques-unes des bouteilles furent chauffées à 70°, pour stériliser le vin, et conservées au laboratoire avec le témoin précédent et d'autres bouteilles non chauffées.

Ces trois sortes d'échantillons du même vin, analysés au commencement de 1917, donnèrent les résultats du tableau II.

TABLEAU II.

Nature des dosages	Désacidification d'un vin nouveau de 1912 — stérilisé en bouteilles — décembre 1912	stérilisé en bouteilles — juin 1913	mis en bouteilles en nature
	gr.	gr.	gr.
Acidité totale	6,27	4,81	5,25
» volatile	0,42	0,72	1,44
» fixe	5,85	4,09	3,81
Acide tartrique	2,04	2,04	2,04
» malique	4,99	1,20	0,42
» succinique	0,67	0,67	0,65
» lactique	1,05	2,74	3,82
Sucre réducteur	3,60	3,00	2,30

Dans la désacidification du vin de 1912 riche en acide malique, l'acidité totale, après avoir diminué de 1 gr. 46 par litre pendant les six premiers mois de l'expérience, a récupéré ensuite une partie de sa perte, grâce à la production d'acidité volatile et d'acide lactique aux dépens de divers éléments du vin, notamment de l'acide malique et du sucre. La disparition de l'acide malique a été très rapide au début, sans être complète cependant au bout de 4 ans. D'après certains auteurs, qui ont déjà étudié ce phénomène, la destruction aurait lieu suivant la formule

(1) Travaux de l'Institut Suisse agricole et viticole de Waedmswil, 1914.
(2) On constata alors que l'acidité totale du vin avait diminué de près de 1 gr. 5 par litre.

$C^4H^6O^5 = C^3H^6O^3 + CO^2$, où le rapport acide lactique à acide malique est égal à 0,67. Or, dans la première phase de mon expérience, le rapport est seulement de 0,45; ce n'est qu'après une attaque plus avancée de l'acide malique qu'il arrive à 0,60; mais alors une partie de l'acide lactique formé provient très certainement du sucre qui avait été attaqué à son tour.

L'acide tartrique et l'acide succinique n'ont subi aucune variation pendant toute la durée de l'expérience.

Vins tournés et amers. — Les microorganismes qui s'étaient développés dans le vin ci-dessus avaient eu d'abord une action améliorante, puis, par la suite, un peu détériorante seulement; nous allons voir maintenant (tableau III) quelle est la constitution de l'acidité fixe de quelques vins réellement malades et caractérisés comme vins tournés et amers.

Pendant que la maladie de la tourne se développe, l'acide tartrique et l'acide malique disparaissent très facilement, tandis qu'ils sont plus ou moins respectés dans les vins devenus amers. Par contre, la production d'acide lactique paraît plus importante dans les vins amers; on en a d'ailleurs signalé des quantités plus considérables que celles qui sont indiquées ici. Mais il faut tenir compte sans doute de la constitution initiale du vin, qui peut être plus ou moins favorable à cette production lactique; d'autre part, les ferments de la tourne étant plus actifs que ceux de l'amertume, il est possible que cette action se porte sur l'acide lactique formé au début, lorsque les acides tartrique et malique font défaut.

Quant à l'acide succinique, il paraît être réfractaire à toute influence microbienne.

Tableau III.

MATIÈRES DOSÉES	VINS TOURNÉS		VINS AMERS	
	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2
	gr.	gr.	gr.	gr
Acidité totale . .	4,32	5,10	5,64	4,66
— volatile. .	2,56	2,40	1,62	1,26
— fixe . . .	1,76	2,70	4,02	3,40
Acide tartrique . .	Néant.	Traces.	1,14	1,97
— malique . .	0,36	0,67	1,08	1,20
— succinique .	0,78	0,69	0,68	0,72
— lactique . .	2,40	2,24	3,68	3,06

CONCLUSIONS

Les qualités organoleptiques des vins jeunes ou vieux dépendent essentiellement de la constitution de leur acidité, et notamment de la nature et des proportions des divers acides organiques fixes ; il y a donc beaucoup d'intérêt à faire des recherches dans cette voie.

Les premiers résultats que j'ai obtenus confirment certaines données antérieures, et, en outre, montrent que : 1° l'acide malique, qui varie, comme l'acide tartrique, avec l'origine des vins et le développement des ferments filiformes, est en général plus facilement attaqué que ce dernier, et cette influence sur des vins très acides peut être améliorante si elle n'est pas trop accentuée ; 2° la proportion d'acide succinique est peu variable, parce qu'elle ne dépend que de la fermentation alcoolique et que cet acide résiste aux actions microbiennes qui n'en produisent pas en quantité sensible dans les vins ne contenant que des traces de sucre ; 3° l'acide lactique tient souvent une place importante dans l'acidité fixe des vins ; au-delà d'une certaine proportion qui peut être produite par la levure alcoolique, il devient, comme les acides volatils, un témoin de l'action des ferments filiformes, laquelle est généralement défavorable à la qualité du vin.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du vanadium en présence du molybdène à l'aide du chlorure titaneux. — M. TRAVERS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 18 février 1918). — L'auteur a décrit précédemment (1) le dosage volumétrique du vanadium et celui du molybdène par le chlorure titaneux ($TiCl^3$) ; si la liqueur alcaline renferme à la fois du molybdène et du vanadium, la méthode indiquée ne permet pas le dosage *direct* du vanadium. Il faut donc recourir à un autre procédé.

M. Travers a constaté que, si l'on ajoute le sulfocyanure de potassium qui sert d'indicateur avant de verser le chlorure titaneux, *l'acide vanadique se réduit le premier ;* lorsque cette réduction est complète, l'addition de 1 à 2 gouttes de réactif fait passer la teinte caractéristique du molybdène du vermeil au rouge-orangé ; en réalité, il se produit bien une réduction de MoO^3, mais l'*oxyde inférieur de molybdène qui est produit réduit l'acide vanadique à l'état d'oxyde* V^2O^4. Si l'on observe le point de chute du chlorure titaneux, la teinte vermeil qui se manifeste

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1918, p. 86.

disparaît par cyclation, et ce n'est qu'après réduction de tout l'acide vanadique que cette teinte réapparaît en s'intensifiant. Le virage est très net et peut être facilement saisi à une division près de chlorure titaneux (1 cc. = 1 milligr. de fer par exemple, correspondant à 2 milligr. 36 de vanadium. En partant de liqueurs titrées de vanadium (VO^3Am) et d'aciers synthétiques, M. Travers a pu vérifier que le virage indiqué à la fin de la réduction de V^2O^5 en V^2O^4 a une précision d'environ 1/50 en valeur relative (1).

Afin d'avoir à la fois le molybdène et le vanadium, on opérera de la façon suivante : l'acier est attaqué sur deux prises de 2 ou 4 gr., suivant les indications données dans le travail précédent ; sur l'une de ces prises, on dose le vanadium en ajoutant le sulfocyanure de potassium *avant le chlorure titaneux* ; on verse ce dernier lentement *et en agitant*, jusqu'à ce qu'une goutte donne la teinte vermeil *persistant après agitation* ; on vérifie que l'addition de quelques gouttes de chlorure titaneux fait passer cette teinte au rouge-orangé. Sur l'autre prise, on dose l'ensemble du vanadium et du molybdène, en ne mettant l'indicateur sulfocyanure de potassium qu'après la réduction, et en utilisant $FeCl^3$ comme liqueur de retour, ainsi que M. Travers l'a indiqué.

Dosage des combinaisons chlorées du suc gastrique. — MM. GEORGES et FABRE (Société de pharmacie de Paris, séance du 5 décembre 1917). — La méthode généralement employée pour le dosage des combinaisons chlorées du suc gastrique est celle d'Hayem et Winter, dite *méthode des trois capsules*. Cette méthode nécessite une destruction de la matière organique au moyen d'un mélange de carbonate et de nitrate de soude ; c'est là une opération longue, au cours de laquelle se produisent souvent des déflagrations, malgré les précautions prises pour les éviter ; d'autre part, on est obligé, pour obtenir une masse blanche, d'atteindre une température qui contribue également à causer des erreurs par défaut dans le dosage des chlorures.

MM. Georges et Fabre ont utilisé les remarques faites par M. Laudat à propos du dosage des chlorures dans le sérum sanguin, et ils ont institué une méthode de dosage dont voici la technique : on prend trois capsules de porcelaine, dans chacune desquelles on mesure 5 cc. de suc gastrique filtré.

Dans la première, on ajoute 10 cc. de solution N/10 de nitrate

(1) A la fin de la réduction, la liqueur devrait être bleue (V^2O^4). On observe, au contraire, une teinte violette, analogue à celle du chlorure titaneux, d'autant plus marquée que la teneur en molybdène est plus élevée (2 à 3 p. 100 par exemple). M. Travers n'a pas encore pu trouver son origine ; elle disparaît d'ailleurs assez rapidement, pour faire place à la teinte bleue.

d'argent, 6 cc. de solution saturée de permanganate de potasse et 10 cc. d'AzO^3H pur ; on chauffe jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide limpide, dans lequel se dépose le chlorure d'argent (cette opération ne demande pas plus de 5 minutes) ; on titre alors avec une solution N/10 de sulfocyanure de potassium, en présence de l'alun de fer ; on a ainsi le chlore total.

On évapore au bain-marie le contenu de la deuxième capsule ; la durée de cette opération est d'une heure, comme dans la méthode d'Hayem et Winter ; on traite ensuite le résidu d'après le procédé employé pour le contenu de la première capsule. On obtient ainsi le chlore combiné.

On incinère avec précaution le contenu de la troisième capsule, pour doser le chlore fixe sur le produit de l'incinération.

Voici les résultats obtenus par cette méthode pour 3 échantillons de suc gastrique, résultats comparés avec ceux fournis par la méthode d'Hayem et Winter.

	Echantillon n° 1		Echantillon n° 2		Echantillon n° 3	
	Méthode Hayem et Winter	Méthode Georges et Fabre	Méthode Hayem et Winter	Méthode Georges et Fabre	Méthode Havem et Winter	Méthode Georges et Fabre
Chlore total. . .	3,95	4,01	3,97	3,92	1,68	1,75
— combiné.	2,95	2,99	2,77	2,84	1,09	1,09
— fixe. . .	0,73	0,73	1,46	1,46	0,50	0,50

Les chiffres ci-dessus expriment en gr. la quantité de chlorure de sodium contenue dans un litre de suc gastrique. Ils montrent que le procédé indiqué par M. Laudat donne des résultats plus rapides et aussi précis que ceux obtenus par le procédé d'Hayem et Winter.

Dosage de l'acide phosphorique et de la magnésie dans les urines. — M. BAUZIL (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er décembre 1917). — On prend 50 cc. d'urine, qu'on additionne de 5 cc. d'HCl et de 0 gr. 50 de chlorate de potasse ; on porte à l'ébullition jusqu'à décoloration du liquide, et l'on ramène le volume à 50 cc. ; on divise ces 50 cc. en deux parts égales, dont l'une sert au dosage de l'acide phosphorique total et l'autre au dosage de la magnésie.

Dosage de l'acide phosphorique. — Les 25 cc. du liquide ci-dessus obtenu, introduits dans un verre à pied de 100 cc., sont additionnés de 2 cc. d'ammoniaque et de 5 cc. de mixture ammoniaco-magnésienne (chlorure de magnésium cristallisé 120 gr. ; chlorure d'ammonium cristallisé 166 gr. ; ammoniaque 260 cc. ; eau distillée q. s. pour faire 1 litre) ; on agite ; après un repos d'une demi-heure, on filtre sur un filtre sans plis ; on lave le verre, puis le précipité à l'eau ammoniacale au dixième (20 cc. employés

en deux fois); on lave ensuite le précipité à l'alcool à 90° (10 à 15 cc. environ) jusqu'à réaction neutre au tournesol des dernières gouttes d'alcool qui s'écoulent ; on déplie le filtre, et, à l'aide d'un jet de pissette, on entraîne le précipité dans un récipient, de façon à avoir environ 60 cc. du liquide.

Dans un verre identique, on met 60 cc. d'eau distillée et 10 gouttes de solution aqueuse d'hélianthine à 20 p. 100; on verse alors goutte à goutte dans ce liquide HCl N/10 jusqu'à virage au rouge de l'héliantine ; soit *a* le nombre de cc. d'acide.

On procède de la même façon avec les 60 cc. du liquide primitivement obtenu avec l'urine ; soit *n* le nombre de cc. d'HCl N/10 employés. 1 cc. de cet acide correspondant à 0,00355 d'acide phosphorique, la quantité d'acide phosphorique contenu dans un litre d'urine sera : $(n - a)\ 0{,}00355 \times 40$.

Dosage de la magnésie. — On utilise les 25 cc. mis de côté pour cette opération ; on les alcalinise légèrement par l'ammoniaque jusqu'à formation d'un précipité qu'on redissout à l'aide de l'acide acétique jusqu'à réaction acide ; on précipite la chaux par addition de 5 cc. de solution d'oxalate d'ammoniaque à 30 p. 100 ; on porte à l'ébullition à feu doux pendant 10 minutes ; on filtre sur un filtre sans plis ; on lave le précipité à l'eau chaude, précipité qui peut servir au dosage de la chaux par le permanganate de potassium ou par pesée ; le filtratum, auquel ont été mêlées les eaux de lavage du précipité, est recueilli dans un verre à pied et additionné de 5 cc. de mixture phospho-ammoniacale (phosphate disodique cristallisé 200 gr. ; chlorure d'ammonium cristallisé 170 gr. ; ammoniaque 200 cc. ; eau q. s. pour faire 1 litre) ; après agitation et repos d'une demi-heure, on recueille sur un filtre sans pli le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien ; on lave ce précipité à l'eau ammoniacale et à l'alcool à 90° comme il a été dit pour le dosage de l'acide phosphorique ; on continue le restant de l'opération comme pour l'acide phosphorique, en faisant la comparaison avec une liqueur étalon.

Soit *n* cc. d'acide chlorhydrique N/10 employés avec la solution obtenue avec l'urine et *a* le nombre de cc. employés avec la liqueur étalon ; sachant que 1 cc. d'HCl N/10 correspond à 0,002 de magnésie, la formule $(n - a)\ 0{,}002 \times 40$ donne la quantité de magnésie contenue dans 1 litre d'urine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche des coques de cacao dans la poudre de cacao. — M. O. KELLER (*Arch. der Pharmacie*, 1917, p. 255, 405). — L'auteur propose une nouvelle méthode basée sur la coloration de l'extrait éthéré. L'extrait des grains purs est inco-

lore ou très peu coloré en jaune pur, tandis que la présence des coques entraîne une coloration nettement brune de l'extrait, qui est reconnaissable même pour de faibles teneurs. L'auteur a cherché à baser sur ces faits une méthode de dosage colorimétrique, en employant comme terme de comparaison une solution de chlorure ferrique diluée. Cette solution, obtenue en étendant au dixième la solution officinale de sesquichlorure de fer, correspond exactement à 1 gr. de fer pour 100 cc. Cette liqueur mère est elle-même étendue au dixième, et l'on obtient ainsi une solution d'essai à 0 gr. 1 de fer pour 100 cc.

2 gr. de la poudre de cacao sont laissés pendant 24 heures en contact avec 15 cc. d'éther dans un récipient bien bouché et agités fréquemment, sauf pendant les 2 ou 3 dernières heures ; on enlève avec une pipette 10 cc. de la couche décantée ; on les filtre à travers un filtre de 4 centim. de diamètre, garni de 0 gr. 2 de kieselgur dans un tube de colorimètre de 15 centim. de hauteur environ, et de 2 centim. de diamètre intérieur ; on les repasse plusieurs fois sur le filtre, jusqu'à ce que le filtrat soit complètement limpide ; on lave ensuite avec de l'éther jusqu'à ce que le filtrat ait atteint 5 centim. de hauteur ; on introduit le tube dans un colorimètre à côté d'un autre tube exactement semblable, dans lequel on verse de l'eau jusqu'à 5 centim. de hauteur, puis goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée en vingtièmes de cc., la solution ferrique fraîchement préparée, jusqu'à ce que les teintes, observées par en dessus, soient les mêmes ; on recommence ensuite l'essai.

Les grains de cacao pur sans coque, contenant 54 p. 100 de beurre exigent 2 cc. 4 de solution d'essai ; la poudre pure sans coques, à 14 p. 100 de beurre, en demande 1 cc. 4. Les coques de cacao normales demandent de 3 cc. 5 à 5 cc. 7 ; en moyenne de 4 cc. 4 à 4 cc. 5. L'auteur croit pouvoir assurer que tout cacao qui, pour une teneur en beurre de 20 p. 100 et même pour une teneur plus élevée, exige 2 cc. 5 ou davantage de la solution d'essai contient plus de coques qu'il n'est admissible et doit être considéré comme falsifié. P. H.

Bismuth pur. — MM. F. MYLIUS et E. GROSCHIFF (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 569). — Des bismuths donnés comme purs contenaient encore du plomb, de l'argent, du cuivre, et d'autres fois de l'étain, du nickel, du zinc et du platine. Des échantillons de bismuth électrolytique retenaient encore de l'argent, ainsi que des traces de plomb, de cuivre et de zinc. Le meilleur procédé de préparation du métal pur consiste à passer par la cristallisation du nitrate de bismuth normal en solution acide. Le bismuth le plus pur fond à 271°.

Acétaldéhyde dans les fruits. — MM. MULLER-

THUREAU et A. OSTERWALDER (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 505). — Les auteurs ont été amenés à rechercher la présence de l'acétaldéhyde dans les sucs de fruits par la constatation de la rapide disparition de l'acide sulfureux qu'ils ajoutaient à ces sucs. Le suc de poires, avant maturité du fruit, a donné par distillation 4 milligr. d'acétaldéhyde par litre ; celui de fruits mûris sur l'arbre, de 18 à 52 milligr. ; celui de fruits parés, de 50 à 60 milligr. ; celui de fruits blets, de 110 à 323 milligr. Le jus de raisin n'en contient pas.

Identification de la novocaïne. — M. J. A. SANCHEZ (*Revista farmaceutica de Buenos-Ayres*, 1917, p. 699). — On peut identifier la novocaïne ou chlorhydrate de para-amido-benzoyl-diamino-éthanol de la façon suivante : on prépare une solution de novocaïne à 0,20 p 100, qu'on additionne de 2 gouttes de solution de nitrite de soude au dixième et de 3 gouttes de SO^4H^2 concentré ; on chauffe pour éliminer l'acide nitreux ; 5 gouttes de réactif de Millon donnent une coloration rose après dilution du mélange avec de l'eau distillée. On met ainsi en évidence le noyau phénolique.

On décèle la présence du noyau oxéthylique en ajoutant 3 gouttes de lessive de soude à 2cc. de la solution de novocaïne préparée comme il est dit plus haut ; on chauffe, et l'on ajoute goutte à goutte de la solution iodo-iodurée jusqu'à ce qu'on obtienne une teinte jaune persistante ; il se forme de l'iodoforme.

Quant au noyau aldéhydique, on le caractérise en ajoutant, à 5 cc. de la même solution de novocaïne, 10 gouttes de SO^4H^2 concentré et 5cc. de bioxyde de manganèse ; on fait bouillir, et l'on fait passer les vapeurs sur 1 cc. de réactif de Schiff au bisulfite de rosaniline ; on obtient une coloration violette.

Avec l'eau bromée, la novocaïne donne un précipité jaune qui se dissout par la chaleur.

Essai du salicylate de méthyle. — M. A. R. ALBRIGHT (*Journal of american chemical Society*, 1917, p. 820). — Le salicylate de méthyle artificiel peut renfermer d'autres composés phénoliques. Pour constater la présence de ces derniers, on benzoyle le produit à examiner ; le salicylate de méthyle et les composés phénoliques sont transformés en benzoates qui cristallisent. On examine ces cristaux mixtes au microscope, en les plaçant dans un liquide présentant le même indice de réfraction que l'o-benzoyloxybenzoate de méthyle. De cette façon, les cristaux provenant du salicylate de méthyle sont invisibles, tandis que les benzoates des autres composés phénoliques apparaissent et peuvent être caractérisés.

On a pu, par ce procédé, caractériser la présence du phénol dans le salicylate de méthyle pur, naturel ou artificiel.

Dans quelques échantillons de salicylate de méthyle artificiel, on a constaté la présence de l'éther méthylique de l'acide p-hydroxytoluique et de l'éther méthylique de l'acide p-hydroxybenzoïque, qu'on ne rencontre pas dans l'essence de Wintergreen.

Réaction caractéristique de l'atropine, de l'hyoscyamine et de la scopolamine. — M. N.-R. WASICKY (*Pharmaceutical Journal*, 1917, II, p. 88). — Si l'on chauffe une parcelle d'atropine, d'hyoscyamine ou de scopolamine avec une goutte d'un réactif composé de p. diméthylamidobenzaldéhyde 2 gr., SO^4H^2 6 gr. et eau 0 gr. 4, il se produit une coloration rouge qui vire au violet.

Cette coloration ne se manifeste pas avec la novatropine, la cocaïne et la tropacocaïne. Avec les autres alcaloïdes, on observe des colorations diverses, ne pouvant être confondues avec la coloration rouge qui se produisent avec les alcaloïdes du groupe de l'atropine.

Essai du chloroforme. — M. N. UTZ (*American Journal of pharmacy*, 1917, p. 425). — On prend 10 cc. de chloroforme, qu'on additionne d'un peu de benzidine ; on agite ; on conserve le mélange dans l'obscurité pendant 24 heures. Si le chloroforme est pur, la limpidité persiste ; s'il contient 0,01 p. 100 d'oxychlorure de carbone, il se produit un trouble ; en présence de 0,1 p. 100 du même composé, on observe la formation d'un précipité blanc-jaunâtre. La présence du chlore se manifeste par une coloration rose-pâle, puis bleue ; celle de HCl par un trouble immédiat du mélange.

BIBLIOGRAPHIE

Le Lithopone (*Historique, fabrication, analyse, avenir*), par Ch. Coffignier (Nolo, libraire, 53 *bis*, Quai des Grands-Augustins, Paris, 6e). — La brochure que vient de publier M. Coffignier, rédacteur en chef de la *Revue de chimie industrielle* et qui comprend 64 pages, fait partie d'une série d'ouvrages composant la Bibliothèque des actualités industrielles. Elle traite du lithopone, sujet d'autant plus intéressant que, avant la guerre, la France était tributaire de l'Allemagne pour ce produit comme pour beaucoup d'autres. L'auteur consacre à sa fabrication une vingtaine de pages, il signale ses propriétés, ainsi que les méthodes permettant d'en faire l'analyse.

« Il peut, il doit, dit M. Coffignier à la fin de sa brochure, y avoir « une place pour la fabrication française, malgré les échecs anté- « rieurs, malgré les sommes importantes dépensées jadis en essais

« malheureux ; mais il faut faire précéder toute organisation indus-
« trielle d'une étude préalable au point de vue technique et au point
« de vue économique. Si nous devons fabriquer du lithopone en
« France, il est grand temps d'y songer. La plus grosse difficulté à
« résoudre est de pouvoir se procurer du zinc ».

Production des légumes. — Georges Truffaut, *ingénieur agricole, avec la collaboration de MM. V. Charles et G. Clément* (à la librairie du « *Jardinage* », 90 *bis*, avenue de Paris, Versailles). Prix : 5 fr. 50. — Nous annonçons avec plaisir le très intéressant volume que vient d'éditer M. Georges Truffaut, rédacteur en chef de la Revue « *Jardinage* ». C'est un livre qui vient à son heure au moment où de tous côtés on cherche à intensifier la culture des divers légumes destinés à l'alimentation des soldats et de la population civile. On y trouve les indications nécessaires pour l'organisation méthodique des légumes dans les jardins potagers familiaux, qui sont très nombreux, car nombreux sont les propriétaires de jardins qui ont remplacé la culture des plantes d'agrément par celle plus utile des légumes, et aussi dans les jardins potagers militaires qu'on a constitués dans un certain nombre de corps de troupes à la grande satisfaction des soldats qui profitent de la production de ces jardins.

Les renseignements les plus utiles sont donnés dans la *Production des légumes* avec tous les détails pratiques et techniques nécessaires pour éclairer le public peu familiarisé avec la culture maraîchère.

Dans les premières pages, l'auteur traite de la question des engrais et des fumures, qui contribuent à augmenter les rendements dans une proportion importante ; un tableau indique quelles sont les exigences des principaux légumes en agents fertilisants (azote, acide phosphorique et potasse).

En ce qui concerne la culture des légumes, M. Truffaut indique les variétés qui doivent être préférées, l'époque à laquelle il convient de semer, les soins à donner aux cultures, les rendements ordinaires, le terrain qui convient le mieux, les maladies et les insectes qui attaquent certains légumes et les remèdes auxquels il y a lieu de recourir.

Nos lecteurs ne regretteront pas l'achat de ce volume de 260 pages, orné d'un grand nombre de figures et de tableaux.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Analyses faites par l'Ecole des mines. — Aux termes d'un arrêté ministériel en date du 10 mai 1918, pendant la durée de la guerre et jusqu'à une date suivant la fin des hostilités qui sera fixée ultérieurement, les taxes des analyses effectuées par le bureau d'essais de l'Ecole nationale supérieure des mines subiront une augmentation de 50 p. 100 par rapport au tarif prévu par l'arrêté du 13 mars 1902.

La *Société de chimie indusirielle* s'est réunie le lundi 27 mai 1918, à 2 h. 1/2 du soir, en l'hôtel du Comité des forges, sous la présidence de M. Drouets, directeur de l'Office national de la propriété industrielle. Elle a entendu et discuté un rapport présenté par M. Tail-

lefer, au nom de la Commission chargée d'étudier les modifications qu'il conviendrait d'apporter à la législation actuelle des brevets. Les membres présents ont échangé quelques observations au sujet des modifications que M. Taillefer propose d'apporter au projet de loi déposé par le gouvernement. L'examen des parties de ce projet qui visent spécialement l'industrie chimique a été réservé pour faire l'objet d'une discussion ultérieure.

Séances mensuelles de la Société de chimie industrielle. — La *Société de chimie industrielle* a tenu sa séance mensuelle d'avril 1918 à l'hôtel du *Comité des forges*, 7, rue de Madrid, sous la présidence de M. Kestner, président.

En quelques mots, celui-ci expose les progrès réalisés par la Société depuis sa fondation et les concours qu'elle a rencontrés de toute part, concours qui sont d'un bon augure au point de vue de la prospérité de la Société. Il donne lecture d'une lettre de M. Henri Louis, président de la *Society of Chemical Industry*, qui donne l'assurance que la Société qu'il préside est disposée à travailler d'accord avec la Société française.

M. Granger, directeur des laboratoires d'essai de la manufacture nationale de Sèvres, fait une conférence sur « le grès dans l'industrie chimique ». Il commence par signaler l'infériorité de l'industrie du grès en France avant la guerre, et il signale les progrès qui ont été accomplis pour la fabrication des objets en grès qu'on était obligé d'acheter en Allemagne. Il indique les matières premières qui sont utilisées dans cette fabrication et qu'on peut trouver en France; il passe ensuite en revue les diverses phases de la fabrication des grès, en prenant pour exemples les différentes pièces employées dans l'industrie chimique, telles que les touries, les condenseurs, les serpentins et les cuviers. Il donne ensuite d'intéressants renseignements concernant le façonnage, le desséchage et la cuisson des pièces, ainsi que sur les conditions que doivent remplir les produits fabriqués pour qu'ils soient susceptibles de résister aux échauffements et à la pression.

M. Matignon, professeur au Collège de France, parle ensuite des groupements industriels et de l'amélioration des rendements dans la grande industrie chimique,

En raison des nécessités créées par la guerre, les pouvoirs publics ont imposé aux industriels l'obligation de créer des consortium chargés de répartir les matières premières entre les industriels faisant partie de ces groupements, moyennant certaines conditions, notamment l'obligation de se conformer à des prix de vente maximum.

Cette situation est appelée à se traduire par une économie des matières manutentionnées, par une amélioration des rendements et un abaissement du prix de revient.

En Angleterre, un organisme analogue fonctionne sous le nom de « service central de statistique », dépendant du Ministère des munitions et explosifs. Ce service a déjà rendu de grands services à l'industrie britannique, et il serait à désirer qu'un office identique de centralisation fut établi en France.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Essai toxicologique rapide des eaux d'alimentation,

Par M. Marcel Dugardin, Ingénieur Chimiste.

L'examen toxicologique des eaux d'alimentation devant être effectué le plus rapidement possible, j'ai cru intéressant d'indiquer une méthode permettant de se prononcer en l'espace d'une demi-heure sur la valeur d'une eau soumise à ce genre de recherches. On procède aux déterminations suivantes :

1° *Propriétés physiques.* — On apprécie l'aspect, l'odeur, la saveur de l'eau. La réaction est également d'une grande importance et permet de rejeter une eau acide ou alcaline.

2° *Recherche des souillures organiques.* — Celles-ci sont décelées par : *a*) le dosage des matières organiques en milieu alcalin ; *b*) le dosage des chlorures.

Une quantité élevée de chlorures et de matières organiques permet d'affirmer une souillure d'origine animale.

3° *Recherche des alcaloïdes.* — On alcalinise 200cc. de l'eau à examiner à l'aide de 5 gouttes de solution de soude caustique au dixième ; après agitation, on ajoute 30cc. de chloroforme ; on agite de nouveau pendant 5 minutes dans une ampoule à décantation ; on sépare le chloroforme, qu'on recueille dans une capsule de porcelaine ; on évapore doucement avec précaution au bain-marie ; on traite le résidu par une goutte de SO^4H^2 au dixième, puis par une goutte de réactif iodo-ioduré de Bouchardat. S'il se forme un précipité brun, on est en présence d'*alcaloïdes* ou de *ptomaïnes*.

4° *Recherche des cyanures.* — On chauffe dans une fiole conique de 50cc. environ, fermée par un bouchon donnant passage à un tube coudé à angle aigu et effilé à son extrémité, 20cc. d'eau additionnée de 2 gouttes d'HCl ; ce tube est introduit dans un tube à essais refroidi par immersion de son extrémité dans un verre d'eau ; on distille de cette façon environ 1cc. ; on ajoute au distillat 2 gouttes d'une solution de soude caustique au dixième, puis 2 gouttes de solution ferroso-ferrique (1) ; on agite, et l'on

(1) Solution ferroso-ferrique :

Sulfate ferreux	5 gr.
Sulfate ferrique.	5 gr.
Eau distillée.	100 gr.

ajoute HCl dilué au dixième en quantité suffisante pour dissoudre complètement le précipité qui s'était formé ; on observe la coloration au bout de 20 minutes ; si elle est vert-bleuâtre, elle indique la présence de *cyanures*.

Remarque. — Si, après addition d'HCl jusqu'à réaction acide, le précipité ne se dissolvait pas et s'il était bleu, on pourrait conclure à la présence de cyanures en quantité notable.

5° *Recherche des nitroprussiates.* — A 20cc. d'eau introduits dans un tube à essais, on ajoute 2 gouttes de solution de monosulfure de sodium au dixième ; s'il se produit une coloration violette, visible surtout dans l'axe du tube, disparaissant par agitation et virant ensuite au bleu, on peut conclure à la présence des *nitroprussiates*.

6° *Recherche des poisons minéraux.* — Nous nous bornons à rechercher la présence d'un poison minéral, laissant à une analyse plus complète le soin de caractériser ce métal s'il y a lieu.

A 20cc. de l'eau à examiner, contenus dans un tube à essais, on ajoute 2 gouttes de solution de monosulfure de sodium au dixième. Deux cas peuvent se produire :

A) *L'eau reste limpide et incolore.*

α) A une nouvelle prise d'essai de 10cc. d'eau, on ajoute 10cc. de réactif de Bougault ; on agite, et l'on porte au bain-marie bouillant pendant 20 minutes. Si la liqueur brunit, cette coloration indique la présence de. . *Arsenic.*

β) A une autre prise d'essai de 20cc. d'eau, on ajoute 2 gouttes d'une solution de chromate de potassium au dixième ; s'il se produit un précipité ou tout au moins un louche, c'est l'indice de la présence de . . . . . *Baryum.*

B) *Il se forme un précipité ou une coloration.*

On ajoute 2 gouttes d'HCl.

α) Le précipité disparaît. S'il était { noir . . . . *Fer.* / blanc. *Zinc* ou *alumine.*

β) Le précipité persiste.

Il était jaune-orangé et s'est accentué par addition d'HCl. *Antimoine.*

Il était noir . . . . . *Mercure*, *Cuivre*, *Plomb*, *Argent*, *Bismuth*, *Etain.*

Remarque. — Ces réactions étant très sensibles et devant déceler des traces de métaux, il est indispensable de faire toujours des tubes témoins avec de l'eau distillée servant de termes de comparaison.

Dosage de l'acide succinique,

Par M. E. Ch. Grey.

La méthode indiquée par Pasteur pour séparer l'acide succinique des autres acides produits par une fermentation était basée sur le traitement des sels de calcium par un mélange d'éther et d'alcool éthylique. Le succinate de calcium est insoluble, tandis que les autres sels de calcium qui se trouvent dans le mélange sont solubles.

La méthode, telle qu'on l'emploie actuellement, diffère un peu du mode opératoire primitif : on ajoute à une solution aqueuse concentrée des sels de calcium une quantité d'alcool suffisante pour ramener la concentration en alcool du mélange à 85° ; on dose le calcium dans le précipité pour déterminer le poids de l'acide succinique.

Cette méthode donne lieu à des erreurs assez graves, et c'est probablement la raison pour laquelle certains auteurs l'ont abandonnée, pour en employer une autre basée sur la séparation des sels de baryum.

A la vérité, les erreurs auxquelles la méthode de Pasteur est sujette, sous certaines conditions, ne sont pas dues au calcium, et il n'y a aucune raison pour remplacer ce métal par un autre.

Les causes d'erreur sont les suivantes :

1° L'action dissolvante d'une solution d'alcool éthylique à 85°, quand celle-ci contient de la peptone, sur le succinate de calcium. Par exemple, 0gr.23 de peptone dans 100cc. de la solution alcoolique peuvent introduire une erreur de 10 à 15 p.100 ;

2° La présence de substances qui empêchent la cristallisation du succinate de chaux ;

3° La présence d'une simple trace d'acide dans l'alcool employé ;

4° Perte pendant le lavage du précipité ;

5° Perte d'acide succinique pendant la concentration du liquide.

L'accide succinique se volatilise, même si la solution est alcaline à la phénolphtaléine. Cette perte peut déterminer une erreur de 7 p.100.

Le précipité, au moment où il se forme, est floconneux, et, s'il y a des impuretés dans la solution, comme par exemple la peptone, cet état floconneux persiste ; mais dans le cas où il n'y en a pas, le précipité de succinate devient graduellement cristallin.

Ce changement peut être considéré comme une indication que la séparation a été quantitative.

Toutes les erreurs qui viennent d'être signalées peuvent être aisément évitées si l'on observe certains détails qui sont décrits ci-dessous.

Le principe de la méthode consiste à doser le calcium qui correspond à la totalité des acides, puis, la quantité de calcium qui reste dans la solution alcoolique après la précipitation du succinate de chaux. Le calcium qui correspond à l'acide succinique peut être évalué par une soustraction, sans qu'il soit nécessaire de savoir quels sont les acides dont les sels de chaux restent dans la solution. La méthode est ainsi d'une application bien générale, quand il s'agit de doser l'acide succinique en présence d'autres acides, même inconnus, pourvu que tous les sels de chaux, excepté le succinate, soient solubles dans l'alcool éthylique à 85°.

Quand il s'agit des produits d'une fermentation bactérienne, ce sont les acides lactique et succinique qui restent à séparer après qu'on a débarrassé le liquide des acides volatils ; néanmoins, s'il y a, au lieu de l'acide lactique, d'autres acides non volatils (ou même volatils, pourvu que les sels de calcium de ces acides soient solubles dans l'alcool à 85°), le principe de la séparation sera le même.

Détails de la méthode. — Le mélange des acides produits par la fermentation est distillé dans un courant de vapeur d'eau pour en chasser les acides volatils (acétique, formique, etc.), et la solution des acides non volatils est épuisée par l'éther dans un appareil spécial, qui permet de laver le liquide d'une façon continue pendant quelques heures. Le mélange des acides ainsi isolés des substances insolubles dans l'éther et qui pourraient gêner leur séparation est dissous dans l'eau chaude (100cc. environ) et neutralisé par le carbonate de chaux. On ne doit pas chauffer la solution à l'ébullition, car on risquerait ainsi de perdre des acides par volatilisation lorsque la solution est concentrée.

La neutralisation se fait lentement à cause de la lactone de l'acide lactique, qui ne se transforme que graduellement en acide. Afin de neutraliser complètement le liquide, on ajoute quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine et de l'eau de chaux en quantité suffisante pour que la solution reste rouge. Pour éviter de trop diluer la solution, on n'emploie l'eau de chaux qu'à la fin. On maintient la solution chaude pendant une heure au moins pour assurer la complète transformation de la lactone

en lactate de calcium, puis on filtre la solution, nettement rouge, dans un flacon jaugé d'une capacité de 200cc.; on prend 50cc. de cette solution filtrée pour doser le calcium qui correspond à la totalité des acides (c'est-à-dire l'acide succinique plus l'acide lactique et d'autres acides s'il y en a), le calcium étant précipité à l'état d'oxalate, et l'acide oxalique qui correspond au calcium étant évalué par titrage avec une solution de permanganate de potassium. Une partie de la même solution des sels de calcium est soumise à une lente concentration, dans un ballon jaugé à 110cc., jusqu'à ce que le volume en soit 13cc.

La concentration est faite dans une étuve chauffée à une température un peu plus élevée que 100°. Cinq ou six heures sont nécessaires pour l'évaporation de 40 à 50cc. d'eau.

On emploie une série de ballons jaugés de 110cc. de poids déterminé, et l'on continue l'évaporation jusqu'à ce que chaque ballon contienne 13gr. d'eau.

On ajoute ensuite de l'alcool pour ramener le volume à 110cc., ce qui, avec l'alcool à 96°, donne une concentration finale de 85°.

Après avoir agité le ballon, on le laisse jusqu'à ce que le précipité devienne cristallin, ce qui peut exiger jusqu'au lendemain si la solution contient des impuretés. Autrement, quelques heures suffisent. On filtre la solution dans un ballon jaugé à 100cc., et l'on dose le calcium dans les 100cc. de cette solution alcoolique après en avoir chassé l'alcool. La quantité de calcium ainsi trouvée, multipliée par 11/10, donne la totalité du calcium qui correspond aux acides dont les sels de calcium sont solubles, et la quantité d'acide succinique est déterminée en soustrayant le chiffre ainsi obtenu de celui qu'on a trouvé pour l'acidité totale. L'erreur de l'expérience ne doit pas dépasser 1 p.100 du poids de l'acide succinique présent.

Si la quantité d'acide est un peu faible, il n'est pas nécessaire de doser séparément la totalité du calcium et le calcium des sels solubles dans l'alcool; après avoir filtré les 100cc. de la solution alcoolique, les 10cc. qui restent avec le précipité de succinate peuvent être dissous dans l'eau et le calcium dosé. Si l'on déduit de ce chiffre la quantité de calcium qui correspond à 10cc. de la solution alcoolique, la différence représente le calcium dans le précipité.

L'exemple suivant peut être donné de la séparation d'un mélange d'acides lactique et succinique.

Un mélange a été fait de 40cc. d'une solution d'acide lactique (correspondant à 59cc.4 d'une solution d'acide lactique décinormale) et de 30cc. d'une solution d'acide succinique (correspon-

dant à 26 cc.25 d'une solution d'acide succinique N/10. Les 70 cc. furent épuisés par l'éther pendant 9 heures, comme il a été décrit plus haut ; les acides obtenus furent transformés en sels de calcium, et la solution de ces sels fut portée à un volume de 200 cc.; 50 cc. de cette solution furent précipités à l'ébullition par l'acide oxalique ; l'oxydation de l'oxalate de calcium du précipité exigea 21 cc.1 d'une solution N/10 de permanganate. Donc l'acidité totale retrouvée correspond à 84 cc.4 au lieu de 85 cc.6 employés. Il y a ici une erreur de 1,5 p.100.

Une autre quantité de 50 cc. fut concentrée à 15 cc. dans un ballon taré de 110 cc. et l'on ajouta de l'alcool à 98° pour ramener le volume à 110 cc.; 100 cc. de la solution filtrée, l'alcool une fois chassé, furent précipités par l'acide oxalique et donnèrent de l'oxalate de calcium correspondant à 15 cc.15 d'une solution de permanganate N/10, ce qui correspond à 14,45 pour les 100 cc. de la solution alcoolique. La totalité de l'acide lactique est donc de 57 cc.8 N/10, et ce chiffre, soustrait de 84 cc.4, donne 26,6.

La quantité d'acide succinique employée était 26 cc.25. Cette expérience montre que toutes les manipulations peuvent être effectuées avec une erreur de moins de 2 p.100. La séparation des acides eux-mêmes peut se faire avec une erreur qui ne doit pas dépasser 1 p.100 (1).

Expériences qui démontrent l'importance des erreurs qui se produisent.

Perte d'acide lactique et succinique pendant l'évaporation des solutions légèrement alcalines des sels de calcium.

Pasteur, dans la description de sa méthode, indique la nécessité d'une évaporation lente pour éviter les pertes d'acide succinique. Il était intéressant de savoir si cette perte se produit même lorsque la solution est maintenue alcaline pendant toute la durée de l'évaporation.

200 cc. d'une solution de lactate de calcium, correspondant à 55 cc.2 d'acide lactique N/10, furent évaporés au bain-marie

(1) Je suis forcé de faire remarquer que la manière d'opérer que certains auteurs (Cahen et Hurtley, *Biochem. Journ.*, t. 10, 1916, p. 308) ; ont introduite dans la méthode bien connue du dosage de l'oxalate de calcium par le permanganate, doit être soigneusement évitée.

La manière correcte d'opérer est de filtrer l'oxalate de calcium sur de l'amiante dans un récipient quelconque (tel que le creuset de Gooch par exemple), et, après l'avoir lavé, de le décomposer par l'acide sulfurique suivant la méthode ordinaire. Le lavage se fait en quelques secondes. Mais quel que soit le procédé employé pour recueillir et laver des précipités, il est impossible de justifier l'addition de permanganate à un mélange d'acide sulfurique et de papier qu'on porte à l'ébullition. Rien ne doit être oxydé que l'acide oxalique à doser.

dans une capsule, la solution étant maintenue alcaline pendant la concentration, en ajoutant de temps à autre une solution de chaux. Le résidu fut dissous dans l'eau, et la solution fut séparée par filtration du carbonate de calcium. Le calcium, dans la solution filtrée, correspondait à 52cc.75 d'acide lactique. Il y avait donc une perte de 2cc.45 ou d'environ 5 p.100.

Dans les mêmes conditions, 36cc.6 d'acide succinique N/10 perdirent 2cc.85 ou 8p.100 de l'acide succinique employé.

Pour éviter de telles erreurs, l'évaporation doit être faite dans un ballon à long col et dans une étuve réglée à une température un peu plus élevée que 100° ; dans ces conditions il n'y a aucune perte d'acide.

Influence de la peptone.

La peptone peut causer une grave erreur, en empêchant la précipitation du succinate de calcium par l'alcool à 85°.

La peptone non neutralisée peut dissoudre facilement du succinate de calcium, mais les erreurs décrites ici se rapportent à la peptone qui a été neutralisée par la craie.

Dans 6 ballons de 110cc. et de poids connu, on a introduit 10cc. d'une solution de lactate de calcium, qui correspondaient à 12cc.95 d'une solution d'acide lactique N/10, et 10cc. d'une solution de succinate de calcium, qui correspondaient à 6cc.85 d'une solution d'acide succinique N/10. De plus :

Au N° 1	fut ajouté	peptone	0gr.170
2	—	peptone	0gr.023
3	—	glycérine.	0gr.70
4	—	glucose	0gr.42

L'alcool absolu fut ajouté à chacun pour ramener le volume à 110cc. Le calcium fut dosé dans 100cc. de chacune des solutions filtrées.

	Substances ajoutées	$KMnO^4$ N/10 pour l'oxalate de 100 cc. de la solution	Calcium à l'état de lactate dans 100 cc.	Calcium à l'état de succinate par différence
		cc.	cc.	cc.
1	Peptone 0gr.17. .	13 8	15 1	4 7
2	Peptone 0gr.023 .	12 8	14 1	5 7
3	Glycérine 0gr.70 .	12 2	13 4	6 4
4	Glucose 0gr.42 . .	11 75	12 9	6 9
5	. . . . .	11 75	12 9	6 9
6	. . . . .	11 90	13 1	6 7

Acide succinique employé 6cc.85

Cette expérience montre que le glucose n'a pas d'influence sur la précipitation. Il y a une erreur due à la glycérine, mais elle serait négligeable dans des circonstances ordinaires, tandis que même 0gr.023 de peptone peuvent introduire une erreur de 15p.100 sur la quantité de l'acide succinique à doser.

Résumé.

En évitant les erreurs exposées dans ce travail et en se conformant exactement à certains détails, l'acide succinique peut être dosé en présence de l'acide lactique et d'autres acides produits par une fermentation avec une erreur qui ne doit pas dépasser celle de l'analyse volumétrique ordinaire.

(Travail exécuté dans le laboratoire du Prof. Fernbach, à l'Institut Pasteur).

Méthode de titrage des mélanges de bicarbonate et de carbonate ou d'alcali carbonaté et d'alcali caustique ne nécessitant ni pesée ni liqueurs titrées d'avance,

Par M. J. Clarens.

Le principe de la méthode consiste dans la détermination de la quantité de gaz carbonique dégagé par le dosage alcalimétrique habituel.

Tout dispositif permettant cette détermination pourra être employé, en particulier l'appareil décrit déjà par M. A. Job et moi pour le dosage de l'urée (1), en remplaçant la pipette à un trait par une pipette de 10 cc. environ, graduée en dixièmes de cc. (2).

Je rappelle brièvement la description de cet appareil, que tout étudiant peut construire lui-même. Il se compose d'un vase à réaction fermé par un bon bouchon en caoutchouc percé de trois trous. Il est bon de percer soi-même les trous avec un perce-bouchons d'un calibre bien inférieur à celui des tubes qu'ils doivent loger. L'un des trous sert à établir la communication avec un petit manomètre à mercure ; le deuxième est traversé par un tube à écoulement, relié à une pipette graduée par un raccord en caout-

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1er août 1909.

(2) Antérieurement M. A. Job avait décrit dans le *Bull. Soc. chim.*, 1900. t. 23, p. 288, un type d'uréomètre qui peut se prêter parfaitement, sans aucune modification, à ce genre de détermination, car il est muni d'une pipette graduée. Le seul inconvénient de l'appareil est d'être trop coûteux pour être confié à des mains inexpérimentées.

chouc muni d'une pince à vis; le troisième met en communication l'atmosphère du flacon avec la queue de la pipette : pour cela, il est traversé par un tube de verre assez long et assez résistant pour servir de support et de tuteur à la pipette graduée, contre laquelle il sera appliqué par deux morceaux de liège et deux ligatures. On fera très simplement une pipette graduée avec un fragment d'une burette graduée cassée ; on effilera les deux extrémités du fragment en laissant entre elles une longueur correspondant à un volume d'environ 10 cc. ; sur chacune des parties effilées, on fera une olive ; l'olive inférieure s'engagera dans le tube en caoutchouc muni de la pince à vis, qui la fera communiquer avec le tube à écoulement ; l'olive supérieure s'engagera dans un caoutchouc qui mettra en communication le haut de la pipette avec le vase à réaction par l'intermédiaire du tube support. Il est bon de se servir, pour tous les raccords, de tube à vide de petit diamètre.

Je prendrai comme exemple le titrage d'un bicarbonate de sodium, mélange de carbonate neutre et de bicarbonate. Soit une quantité quelconque de ce mélange. Pour la saturer, il a fallu un volume V_m d'acide égal à $N_n + N_a$, si l'on désigne par N_n et N_a le nombre de cc. nécessaire pour la saturation respectivement de la partie carbonate et de la partie bicarbonate du mélange. Soit Q la quantité de gaz carbonique dégagé sous l'influence de l'acide. On a :

$$Q = Q_n + Q_a$$

Q_n et Q_a étant les quantités de CO^2 dégagées respectivement par le carbonate et le bicarbonate du mélange.

On a évidemment :

$$Q_n = KN_n$$
$$Q_a = 2KN_a$$

K étant un coefficient qui dépend du titre de l'acide.

Soit, d'autre part, V_n le volume du même acide nécessaire pour la saturation d'une quantité de carbonate neutre de sodium susceptible de dégager la quantité Q de gaz carbonique. On a :

$$P = KV_n$$

De la comparaison des équations ci-dessus on déduit :

$$N_a = V_n - V_m$$
$$N_n = 2V_n - V_n$$

Les poids de métal existant dans le mélange sous forme de bicarbonate et de carbonate neutre sont proportionnels aux volumes N_a et N_n; leur rapport déduira la composition du bicarbonate étudié ; il sera égal à :

$$\frac{V_n - V_m}{2V_m - V_n}$$

ou si x désigne la proportion p. 100 de métal existant à l'état de bicarbonate, on aura :

$$x = 100 \times \frac{V_n - V_m}{V_m}.$$

Le problème consiste donc dans la détermination des deux seules quantités V_m et V_n.

1° *Détermination de* V_m. — On prend de l'échantillon une quantité quelconque, déterminée seulement par deux conditions : elle doit pouvoir être saturée par le volume d'acide renfermé dans la pipette ; 2° le gaz carbonique qu'elle est susceptible de dégager doit être en rapport avec l'amplitude du manomètre. Cet échantillon est placé dans le vase à réaction, recouvert d'un certain volume d'eau distillée, qui sera le même dans toutes les expériences et additionné d'une goutte d'hélianthine. La pipette a été garnie, par aspiration, d'une solution d'un acide fort quelconque, qui n'est pas forcément titré.

L'appareil en communication avec le manomètre est laissé pendant quelques minutes dans un bain d'eau. L'équilibre de température étant établi, on ferme l'appareil en raccordant la queue de la pipette avec l'extrémité du tube support ; on lit le zéro du manomètre, et l'on desserre la pince, ce qui permet l'écoulement du liquide de la pipette goutte à goutte, en s'arrêtant exactement lorsqu'une goutte produit le virage du réactif indicateur ; on note le volume V_m de l'acide écoulé, puis on achève de vider la pipette pour que le volume du liquide en contact avec le gaz carbonique soit le même dans toutes les déterminations.

On replace alors le vase dans son bain d'eau, et, lorsque l'équilibre de température est établi, on lit la dénivellation H du manomètre.

2° *Détermination de* V_n. — On fait une deuxième expérience analogue en mettant dans le vase à réaction un volume d'une solution quelconque de carbonate neutre de sodium, tel que la pression finale dans l'appareil, après neutralisation, soit voisine de la pression H ; on complète, avec de l'eau distillée, le volume

choisi dans la première expérience ; on ajoute une goutte d'hélianthine, et l'on procède comme dans cette première expérience ; on lit sur la pipette un volume v_n et sur le manomètre une pression h. Il est évident que, h et H étant voisins (ce qui est indispensable, car le gaz carbonique s'écarte notablement de la loi de Henry), pour avoir une pression H, il eut fallu employer un volume de la solution de carbonate nécessitant, pour être neutralisé, un volume V_n de la solution acide employée, donné par :

$$V_n = v_n \frac{H}{h} (1).$$

Connaissant V_m et V_n, on n'a plus qu'à appliquer les formules données plus haut.

Si l'acide est titré, étant donné les volumes d'acide nécessaires pour la saturation de la partie bicarbonate et carbonate de l'échantillon :

$$N_a = V_n - V_m$$
$$N_n = 2V_m - V_n$$

on en déduira en valeur absolue le poids de métal existant sous l'une et sous l'autre forme dans l'échantillon, et, par suite, l'existence d'une matière inerte pourra être ainsi décelée, si l'échantillon a été pesé.

Exemple de détermination.

1re Détermination : L'échantillon de bicarbonate a été additionné de 20 cc. d'eau distillée. Pour la neutralisation, il a fallu $V_n = 1$ cc. 8 d'acide ; la dénivellation a été de 5 cc. 225.

2e Détermination : Pour neutraliser un certain volume de la solution de carbonate neutre étendu à 20 cc., il a fallu $v_n = 3$ cc. 6 d'acide, ce qui a produit une dénivellation de 5 centim. 4.

J'en déduis :

$$V_n = v_n \times \frac{H}{h} = 3.6 \times \frac{5.225}{5.4} = 3.5.$$

(1) Cette deuxième expérience pourra n'être pas renouvelée pour chaque détermination ; pour avoir V_n, il suffira de multiplier la pression H, donnée par la première expérience, par le rapport $\frac{v_n}{h} \times \frac{1 + \alpha t t'}{1 + \alpha t}$, t étant la température à laquelle H a été déterminé, t' la température à laquelle on a opéré une fois pour toutes pour la détermination de h.

Donc :

$$x = 100 \times \frac{3.5 - 1.8}{1.8} = 100\,\frac{1.7}{1.8} = 94.4.$$

Il est évident qu'on déterminera de même, par un mode opératoire analogue, la composition d'un mélange d'alcali caustique et d'alcali carbonaté. Les formules seront :

$$\frac{N_c}{N_n} = \frac{V_m - V_n}{V_n} \text{ et } x = \frac{100\,N_c}{N_n + N_c} = \frac{100(V_m - V_n)}{V_m}$$

Les lettres ont la même signification que dans les formules précédentes, l'indice c indiquant le métal existant sous forme d'alcali caustique.

De plus, si l'on connaît le volume de l'appareil, la température, le coefficient de solubilité du gaz carbonique à cette température, on pourra calculer facilement le poids de gaz carbonique dégagé, par suite le poids de carbonate de soude en expérience, et en déduire le poids d'acide existant dans le volume v_n, par suite le titre de l'acide.

Par sa rapidité et la simplicité de son exécution, ce procédé me semble pouvoir rendre des services dans les laboratoires industriels.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage colorimétrique du tungstène. — M. TRAVERS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 11 mars 1918). — L'auteur a déjà signalé un dosage colorimétrique du tungstène à l'aide du chlorure titaneux. Dans la présente note, il définit le mode opératoire de cette méthode, qui repose sur la propriété que possède l'acide tungstique de donner, par l'action réductrice du chlorure titaneux, un oxyde bleu qui reste en suspension colloïdale dans la liqueur.

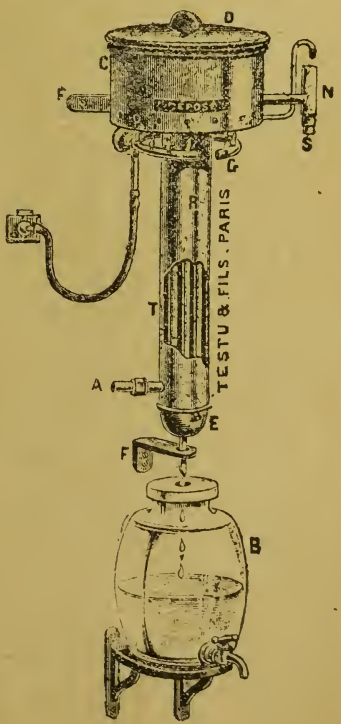
La coloration est influencée par la plus ou moins grande acidité du milieu : tant que 100 cc. de solution ne renferment pas plus de 10 cc. d'HCl normal, la coloration ne change pas d'une façon appréciable ; si l'acidité augmente, la coloration décroît progressivement, pour disparaître complètement lorsque la proportion d'acide libre atteint 50 cc. d'HCl normal pour 100 cc. de la liqueur primitive.

Soit, par exemple, une solution de tungstate de soude, occupant un volume de 60cc. ; on la neutralise exactement par HCl, puis on ajoute un excès de 2 à 4cc. d'acide normal. Avec une solution renfermant 1 milligr. de tungstène par cc. et en employant un léger excès d'une liqueur de chlorure titaneux correspondant à 2 milligr. de fer par cc., on obtient une coloration bleue qui persiste pendant 30 minutes.

Si la solution est plus concentrée en tungstène, la floculation de l'oxyde colloïdal devient trop rapide.

La réaction n'est pas applicable en présence du vanadium, du phosphore et du molybdène. Le vanadium donne des tungstovanadates difficilement réductibles ; le phosphore donne un précipité de phosphate de titane ; le molybdène modifie la nuance de la coloration et la rend instable. Il faut donc commencer par éliminer ces trois éléments.

Nouvel alambic vertical pour la production économique de l'eau distillée (*Le Laboratoire industriel de mars 1918*).— Le nouvel alambic vertical que vient de créer la maison Testu pour la production économique de l'eau distillée diffère complètement des modèles employés habituellement. Cet alambic, représenté par la figure ci-contre, est peu volumineux ; il se place verticalement sur la paroi d'un mur, d'un support, etc. ; il est mobile sur les pièces F qui le portent ; son fonctionnement n'exige pas une surveillance continuelle.



La chaudière C, en cuivre rouge (cucurbite des anciens modèles), a un diamètre plus ou moins grand, suivant la plus ou moins grande quantité d'eau distillée qu'on veut obtenir ; elle porte un couvercle mobile, qui permet d'enlever facilement et rapidement le dépôt calcaire qui s'y forme.

R est le réfrigérant contenant les tubes condensateurs T en étain pur ; ces tubes montent dans la chaudière jusque sous une

cavité D, qui se trouve dans le couvercle ; à leur extrémité inférieure, ils aboutissent dans la pièce E, montée à baïonnette sur le réfrigérant ; ce dispositif permet de nettoyer, à l'aide d'un goupillon, les tubes condensateurs.

A est une tubulure pour l'arrivée de l'eau froide réfrigérante ; elle peut être branchée directement sur une canalisation d'eau ou reliée à un récipient quelconque contenant de l'eau froide.

N est un ajutage spécial destiné à maintenir l'eau de la chaudière à un niveau invariable.

S est une ouverture par laquelle s'échappe l'eau chaude qui a circulé dans le réfrigérant et qu'on conduit, à l'aide d'un tube en caoutchouc, là où on veut l'évacuer.

G est la source de chaleur, représentée, sur le dessin, par une rampe à gaz en forme de couronne ouverte ; pour les localités ne possédant pas le gaz d'éclairage, la maison Testu construit le même modèle d'alambic avec chauffage au pétrole ou à l'alcool. Enfin le dessin représente un baril en verre dans lequel l'eau distillée est recueillie et qui est muni d'un robinet.

Cet alambic vertical est réglé de telle façon que le niveau N maintient l'eau de la chaudière à la faible hauteur de un centimètre et demi ; étant donnée la faible épaisseur de cette couche d'eau, une très petite dépense de calorique suffit pour obtenir l'ébullition ; en effet, trois minutes après avoir allumé la rampe à gaz G, l'eau distillée s'écoule par l'orifice en sifflet de la pièce E, et la quantité d'eau nécessaire à la réfrigération est si faible que, pour une production de deux litres à l'heure, il passe à peine six litres d'eau dans le réfrigérant ; quant à l'eau distillée, elle s'écoule absolument froide dans le baril.

Ce nouvel alambic a sa place tout indiquée dans les laboratoires scientifiques ou industriels, dans les hôpitaux, dans les pharmacies.

Recherche et caractérisation de l'acide malonique. — M. BOUGAULT (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 30 juillet 1913). — Riiber a indiqué, en 1904, une réaction de l'acide malonique qui consiste à condenser l'acide malonique avec l'aldéhyde cinnamique. Le produit de condensation a reçu le nom d'acide cinnamylidène-malonique ; il est jaune, à peu près insoluble dans l'eau, fusible à 208°. Ces caractères réunis constituent une spécificité pour la recherche de l'acide malonique.

M. Bougault a tenu à se rendre compte de la sensibilité de cette réaction dans les cas où l'acide malonique est à l'état libre ou à l'état de sel et dans ceux où il est mélangé avec d'autres corps.

Acide malonique libre. — M. Bougault a mélangé dans un tube

0gr. 10 d'acide malonique, 15 gouttes d'aldéhyde cinnamique et 1 cc. d'acide acétique ; il a fermé le tube à la lampe et l'a maintenu dans un bain-marie bouillant pendant 10 heures ; ce temps écoulé, il a ouvert le tube ; il a ajouté 15 cc. d'eau et une quantité suffisante de carbonate de sodium pour saturer, en ayant soin de chauffer et d'agiter ; il a filtré sur un papier mouillé après avoir ajouté un peu de talc au mélange ; il a acidulé la liqueur à l'aide d'HCl ; il a recueilli le précipité jaune sur un creuset de Gooch taré, et il a pesé le tout après dessiccation à 100°. Plusieurs essais ont donné des chiffres voisins de 0 gr. 110.

Le rendement n'augmente pas si l'on chauffe pendant plus de 10 heures.

M. Bougault a constaté que l'acide cinnamylidène-malonique n'est soluble dans l'eau que dans la proportion de 0,02 p. 100. On peut tenir compte de cette correction dans les dosages effectués.

Malonate de sodium. — M. Bougault a mélangé 0 gr. 10 de malonate de sodium, 15 gouttes d'aldéhyde cinnamique et 1 cc. d'acide acétique ; il a opéré comme pour l'acide malonique libre, et il a trouvé 0 gr. 0782 d'acide cinnamylidène-malonique, ce qui équivaut à un rendement de 0 gr. 111 pour 0 gr. 100 d'acide malonique.

Malonate de calcium. — En opérant comme précédemment, sauf le remplacement de 0 gr. 10 de malonate de sodium par 0 gr. 10 de malonate de calcium cristallisé, M. Bougault n'a obtenu que 0 gr. 025 d'acide cinnamylidène-malonique, ce qui tient à la faible solubilité du malonate de calcium dans l'acide acétique ; on obvie à cet inconvénient en ajoutant 0 gr. 50 d'acétate de sodium, qui favorise la dissolution. On obtient ainsi 0 gr. 062 d'acide cinnamylidène-malonique, soit 0 gr. 106 (calculé) p. 0 gr. 10 d'acide malonique, c'est-à-dire le rendement normal.

Influence de corps étrangers. — M. Bougault a constaté que les acides oxalique, succinique, citrique, et leurs sels alcalins ne gênent pas la réaction. Il en est de même des sels minéraux (chlorure de sodium, sulfate de potassium).

Nouvelle réaction très sensible de l'apomorphine. — M. PALET (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mars 1918.). — MM. Grimbert et Leclère ont signalé une réaction très sensible de l'apomorphine, consistant à la traiter par une solution saturée de bichlorure de mercure et une solution d'acétate de soude (1) ; il se produit, à l'ébullition, une oxydation immédiate, qui se traduit par une coloration vert-bleuâtre. Il se forme un précipité de couleur bleue, soluble dans l'alcool amylique.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1915, p. 61.

M. Palet a constaté qu'on peut provoquer l'apparition du même phénomène en employant, soit le réactif arséno-tungstique proposé par M. Guglielmetti pour la recherche des dérivés puriques, soit le réactif arséno-tungsto-molybdique du même auteur.

Le premier de ces réactifs se prépare en dissolvant à froid 25 cc. de tungstate de soude dans 200 cc. d'eau distillée; on ajoute 20 cc. d'acide arsénique pur; on porte à l'ébullition pendant 1 heure dans un matras muni d'un réfrigérant ascendant; le liquide prend une coloration très légèrement vert-bleuâtre; on filtre et l'on complète 250 cc.

Le réactif arséno-tungsto-molybdique se prépare de la même façon avec 10 gr. de tungstate de soude, 2 gr. de molybdate de soude et 10 gr. d'acide arsénique, et l'on complète 100 cc.; M. Palet préfère ce dernier réactif.

Voici comment opère M. Palet : il prend 1 ou 2 gouttes de solution d'apomorphine (à l'état de chlorhydrate); il ajoute 1 à 2 cc. de l'un ou l'autre des deux réactifs ci-dessus indiqués; il agite; il ajoute 5 à 10 cc. de solution saturée de carbonate de soude pur; il obtient ainsi une coloration bleu-indigo, dont l'intensité varie suivant la concentration de la solution; au bout de 5 minutes, il divise le liquide en 3 parties; il en traite une par l'alcool amylique, qui se colore en bleu; une autre par le benzol, qui se colore en violet, et la troisième par l'éther acétique, qui se colore également en violet.

Si l'on décante l'éther acétique coloré et si on l'additionne de 1 à 2 gouttes d'une solution au dixième de chlorure stanneux, la coloration violette vire au vert-émeraude.

M. Palet fait observer que la coloration bleu-indigo qui se produit avec les réactifs dont il se sert est plus facile à percevoir que la coloration vert-bleuâtre que donne le réactif de MM. Grimbert et Leclère.

M. Palet obtient une coloration assez intense avec des solutions d'apomorphine diluées à 1/150000.

M. Palet a essayé l'action de plusieurs dissolvants sur la coloration que donne l'apomorphine au contact des réactifs dont il s'est servi, et voici les résultats qu'il a obtenus :

Alcool amylique . . .	coloration bleu-indigo.
Benzol	— violette.
Ether acétique	— —
Chloroforme	— bleu-violacé.
Xylol	— violette.
Ether	— —
Toluol	— —
Tétrachlorure de carbone.	— —
Sulfure de carbone . .	— violette peu intense.
Acétone.	précipité et légère coloration verte.

La morphine donne une coloration identique (réaction de ses

oxhydriles phénoliques), mais si on la traite par les dissolvants ci-dessus mentionnés, elle ne leur cède aucune matière colorante. La narcéine et la narcotine ne donnent aucune coloration ; d'autres alcaloïdes donnent une coloration bleue, mais ils se comportent comme la morphine vis-à-vis des dissolvants organiques ci-dessus énumérés. On est donc fondé à considérer la réaction proposée comme une réaction caractéristique de l'apomorphine permettant de la différencier d'avec la morphine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Présence du germanium dans le minerai de zinc du Wisconsin. — M. L.-H. BUCHANAN (*Pharmaceutical Journal*, 1916, II, p. 315). — Ordinairement les minerais de zinc ne contiennent que de faibles proportions de germanium ; quelquefois ce métal n'y existe qu'à l'état de traces, et il faut recourir au spectroscope pour le caractériser.

Dans la blende de l'État de Wisconsin, aux États-Unis, le germanium se trouve en proportion suffisante pour pouvoir être caractérisé chimiquement. Cette proportion atteint 0,25 p. 100.

Pour effectuer la caractérisation du germanium, on traite le minerai par HCl ; on distille la solution dans un courant de chlore ; on traite le résidu étendu d'eau par l'hydrogène sulfuré, qui détermine la formation d'un sulfure de germanium blanc. Il faut éviter d'opérer en liqueur trop diluée ou alcaline, car le sulfure en question est soluble dans l'eau et dans les alcalis.

Moyen de récupérer le brome de l'hypobromite ayant servi au dosage de l'urée. — M. C. H. COLLINGS (*Chemicals News*, 1916, p. 259). — L'auteur traite par l'acide chlorhydrique les liquides provenant des dosages de l'urée à l'aide de l'hypobromite de soude ; il entraîne le brome mis en liberté dans la soude caustique diluée, au moyen d'un courant d'air exempt d'acide carbonique. Il obtient ainsi une nouvelle solution d'hypobromite de soude pouvant être employée pour de nouveaux dosages d'urée.

Ammoniaque dans l'opium. — M. J. N. RAKSHIT (*Pharmaceutical Journal*, 1917, I, p, 255). — L'odeur qu'on perçoit en mélangeant de l'opium à la chaux dans le titrage est due à de l'ammoniaque. Les quantités dosées dans quatre échantillons d'opium ont donné : 0,219, 0,222, 0,278, 0,302 p. 100 d'opium.

A. D.

Spartéine. — M. N. TUNMANN (*Pharmaceutical Journal*, 1917, I, p. 353). — Les réactifs des alcaloïdes donnent, avec la spartéine, des précipités cristallins caractéristiques. On obtient les meilleurs résultats avec l'acide chromique, le chlorure de zinc, le chlorure de cuivre, le chlorure de mercure, l'acide iodhydrique et le bromure cadmi-potassique. A. D.

Caractérisation de l'alcool méthylique. — MM. E. MARMICH et W. GEILMANN (*Journal chem. Society abstr.*, 1917, p. 392). — Le procédé que proposent les auteurs est une méthode catalylique, consistant à faire passer les vapeurs renfermant l'alcool méthylique sur de la pierre ponce imprégnée de cuivre réduit et chauffée à une température de 280-300°. Il se forme alors du formol, qu'on caractérise par la coloration violette qu'il donne avec la morphine et l'acide sulfurique.

On peut, par ce procédé, rechercher la présence de l'alcool méthylique dans le sang et dans l'urine ; si ces liquides en renferment seulement 0,01 p. 100, la réaction est positive ; mais il faut préalablement effectuer un fractionnement par distillation, de manière à concentrer l'alcool ; la portion contenant l'alcool doit être portée à l'ébullition avec du noir animal avant d'être soumise à l'action du catalyseur.

Si l'alcool méthylique est mélangé avec de l'alcool éthylique, on condense les vapeurs ayant passé sur le catalyseur, et l'on élimine l'acétalhyde formée en chauffant dans le vide ; on soumet alors le liquide au traitement ci-dessus indiqué. On peut, de cette façon, caractériser la présence de 0,5 p. 100 d'alcool méthylique dans l'eau-de-vie.

Réaction d'identité des glucosides cardiotoniques. — M. le Dr HENTZ BALJET (*Journal suisse de pharmacie*, 1918, p. 71). — Au cours de recherches sur la digitoxine, l'auteur a constaté que ce glucoside peut être identifié par une réaction caractéristique. Le réactif qu'il emploie est préparé en mêlant une solution à 1 p. 100 d'acide picrique dans l'alcool à 95° avec un volume égal d'une solution aqueuse au dixième de soude exempte de potasse. Quelques gouttes de ce réactif donnent à froid une coloration variant du rouge à l'orangé au contact de la digitoxine. La même réaction se produit avec la gitaline, la strophantine amorphe et la strophantine cristallisée, c'est-à dire avec les glucosides doués d'une action cardiotonique. Au bout de 20 minutes, la coloration atteint son intensité maxima et l'intensité est d'autant plus grande que la proportion de glucoside est plus considérable. Cette réaction ne se produit pas avec la digitonine, qui n'est pas cardiotonique, ni avec d'autres glucosides tels que l'arbutine, la condurangine et l'amygdaline. Elle est due

à la fonction lactonique qu'on rencontre dans les glucosides digitaliques.

Salicylate de sodium. — M. G. DALL' ACQUA (*Bollettino chimico farmaceutico,* 1918, p. 82). — On peut obtenir facilement un rendement presque théorique et en même temps un très beau produit par la méthode suivante : mêler intimement 250 gr. d'acide salicylique pur avec 151 gr. de bicarbonate de sodium et ajouter de 105 à 110 gr. d'eau distillée bouillante ; la réaction commence immédiatement et s'arrête par le refroidissement ; il suffit de chauffer légèrement pour la compléter. A. D.

Acide formique et hydrosulfites. — M. E. COMANDUCCI (*Bollettino chimico farmaceutico,* 1918, p. 101). — L'auteur a déjà indiqué, en 1904, que l'acide formique, chauffé légèrement avec une solution concentrée de bisulfite de soude, donne une coloration rouge-jaunâtre caractéristique. Cette réaction ne peut être effectuée dans un liquide coloré en jaune ou en rougeâtre si l'on n'a pas pris au préalable la précaution de pratiquer une distillation dans un courant de gaz carbonique.

La réaction suivante permet d'opérer directement sur un liquide coloré : on chauffe la matière au bain-marie avec du bisulfite de soude jusqu'à dégagement de bulles gazeuses ; on refroidit, et l'on ajoute une solution diluée et récente de nitroprussiate de soude. Une coloration verte ou bleue plus ou moins intense se produit en même temps qu'un dégagement d'acide cyanhydrique.

La réaction est rendue plus sensible si l'on verse la solution de nitroprussiate de soude à la surface de la solution de bisulfite. On observe alors un anneau vert, qui devient bleu, avec formation lente d'un précipité bleu, dont la composition correspond à la formule $(Fe^2\ Cy^9)\ Na^4$. A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

La question de l'utilisation industrielle de l'alcool. — La Foire de Lyon a créé, pour être distribués en 1918, des prix destinés à récompenser les adhérents qui auront exposé les meilleurs appareils nouveaux pour l'utilisation industrielle de l'alcool (éclairage, chauffage, moteurs).

Ces prix, dont le montant pourra s'élever à vingt mille francs, seront distribués en totalité ou par fractions, suivant le mérite des inventeurs, par un jury composé d'industriels et de savants.

L'étude de ce jury portera aussi sur les moyens de dénaturer l'alcool par les meilleurs procédés, soit en ce qui concerne les

prix de revient, soit en ce qui concerne les inconvénients de la combustion (mauvaise odeur, insécurité).

Avis de concours pour l'emploi d'agent chimiste militaire des poudres. — Le ministère de l'armement et des fabrications de guerre nous prie d'insérer l'avis suivant :

Un concours pour l'emploi d'agent chimiste militaire de 3e classe des poudres sera ouvert le 1er juillet 1918.

L'examen écrit aura lieu dans celles des poudreries choisies comme centres d'examen qui sont les plus rapprochées de la résidence des candidats.

L'examen oral sera passé à Paris.

Conformément aux dispositions de l'article 16 de la loi du 25 mars 1914, sont admis à prendre part à ce concours : les candidats, soit licenciés ès sciences (avec certificat de chimie générale), soit anciens élèves diplômés de l'Ecole polytechnique, de l'Ecole centrale des arts et manufactures, des Ecoles d'arts et métiers, ou des Ecoles suivantes : Ecole de physique et de chimie de la ville de Paris, Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris, Institut de chimie appliquée de Toulouse, Ecole de chimie industrielle de Lyon, Institut de chimie de Lille, Institut chimique de la Faculté des sciences de Montpellier, Ecole de chimie appliquée de Bordeaux, Ecole de chimie appliquée de Nancy.

Pour être admis au concours, les candidats doivent être Français, avoir satisfait aux obligations militaires et pouvoir compter 30 ans de services militaires à 58 ans d'âge. Ils doivent, en outre, présenter toutes les garanties d'aptitude physique nécessaires.

Les demandes d'admission au concours doivent être adressées à M. l'Inspecteur général Barral, président de la Commission d'examen, au Laboratoire central des poudres, 12, quai Henri IV à Paris, accompagnées des pièces ci-après :

Acte de naissance, extrait du casier judiciaire, état signalétique, état de services, diplômes, et notamment ceux justifiant que les candidats sont anciens élèves des Ecoles susvisées.

Les candidats admis à concourir seront prévenus par le président de la Commission d'examen, qui leur indiquera les dates et lieux du concours.

La clôture de l'inscription est fixée au 1er juin 1918.

Le programme des connaissances exigées (arrêté du 8 juin 1914) a été publié au *Journal Officiel* du 18 juin 1914, p. 5339, et du *Bulletin officiel du ministère de la Guerre* (année 1914, n° 24, p. 1072).

Une notice indiquant les traitements des agents chimistes des poudres sera envoyée aux candidats, sur leur demande, par l'Inspection générale des poudres, 12, Quai Henri IV, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse du zinc industriel,

par M L. Bertiaux, chef du Laboratoire central des usines de la Compagnie française des métaux.

Echantillonnage. — L'échantillonnage d'un lot de plaques de zinc présente toujours de sérieuses difficultés, surtout lorsque la teneur en plomb est très élevée (zinc à laiton), et même lorsque la teneur en plomb est faible, à cause de la liquation. Il faut avoir recours à un échantillonnage méthodique sur le plus grand nombre de plaques possible, percer les plaques de part en part et utiliser toutes les forures, ou bien encore scier ces plaques dans toute l'épaisseur et utiliser la sciure après passage à l'aimant (1). Les forures sont pilées dans un mortier de bronze pour être réduites en petits fragments faciles à mélanger.

On procède alors à la réduction rationnelle de l'échantillon comme s'il s'agissait d'un minerai, d'un charbon, etc., jusqu'à obtention d'un échantillon de 500 à 700gr.

TABLEAU MONTRANT LES IRRÉGULARITÉS DE LA TENEUR EN PLOMB DANS DEUX LOTS DE ZINC EXTRA PUR.

LOT N° 1. — Teneur p. 100 en plomb.										
0.055	0.042	0.037	0.045	0.051	0.036	0.054	0.048	0.036	0.035	0.045
0.113	0.049	0.029	0 043	0.040	0.042	0.055	0.008	0.011	0.037	0.039
0.040	0.033	0.047	0.049	0.047	0.047	0.046	0.042	0.030	0.032	0.009
0.015	0.051	0.093	0.049	0.047	0.046	0.043	0.051	0 039	0.041	0.041
0.040	0.053	0.046	0.044	0.046	0.036	0.043	0 054	0.044	0.038	0.034
0.045	0.021	0.083	0.040	0.047	0.043	0.057	0.056	0.032	0.035	0.040
0.058	0.046	0.038	0.041	0.039	0.031	0.047	0.043	0.028	0.015	0.035
0.043	0 030	0.052	0.040	0.060	0.032	0.047	0 031	0.033	0.041	
0.040	0.047	0.047	0 049	0.040	0.038	0.095	0.038	0.035	0.092	

(1) S'inspirer, pour la façon de procéder à l'échantillonnage, des indications données par L. Campredon à propos du plomb brut, dans son *Guide du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*, édition 1898, p. 31.

LOT N° 2. — Teneur p. 100 en plomb.										
0.128	0.114	0.101	0.112	0.099	0.080	0.098	0.106	0.100	0.112	0.129
0.066	0.106	0.114	0.061	0.095	0.106	0.104	0.104	0.078	0.085	0.082
0.103	0.101	0.090	0.103	0.112	0.081	0.130	0.112	0.102	0.100	0.126
0.128	0.104	0.103	0.077	0.097	0.091	0.101	0.125	0.075	0.091	0.093
0.108	0.111	0.105	0.101	0.104	0.080	0.106	0.113	0.101	0.107	0.100
0 096	0.099	0.119	0.109	0.095	0 091	0.111	0.103	0.158	0.116	0.102
0.077	0.073	0.095	0.106	0.078	0.095	0.086	0.082	0.104	0.102	0.085
0.112	0.107	0.080	0 092	0.104	0.112	0.075	0.081	0 098	0.101	0.123
0.103	0.116	0.067	0.120	0.084	0.087	0.081	0.064	0.106	0.089	0.122
										0.080

Impuretés. — *Plomb*, *fer*, *cadmium*, *soufre*, *carbone*. rarement *cuivre*, *arsenic*, *antimoine*.

L'*étain* ne se rencontre généralement pas dans les zincs industriels, mais il peut s'en trouver des quantités appréciables dans les zincs provenant de la refonte de déchets soudés ou de feuilles de vieux toits ; il est donc important de le rechercher dans tout échantillon soumis à l'analyse.

La présente méthode s'applique au zinc ne contenant ni arsenic ni antimoine en quantité appréciable.

Nous nous contentons, généralement, de doser le plomb, le fer, l'étain et quelquefois le cadmium ; nous indiquerons cependant la méthode employée pour la recherche des autres impuretés.

Dosage du plomb. — Attaquer 10gr. de métal, dans un verre à électrolyse, par 100cc. de nitrate de cuivre, 100cc. d'eau et 62cc. d'AzO^3H à 36° Bé (1).

L'attaque est assez vive au début ; lorsqu'elle est presque terminée, chauffer jusqu'à dissolution complète du zinc ; porter un instant à l'ébullition pour chasser les vapeurs nitreuses ; étendre à 300-350cc., puis électrolyser avec I = 0amp. 3 pendant la nuit, ou, pendant le jour, avec I = 1amp., l'appareil perforé étant fixé au positif de la source d'électricité (2).

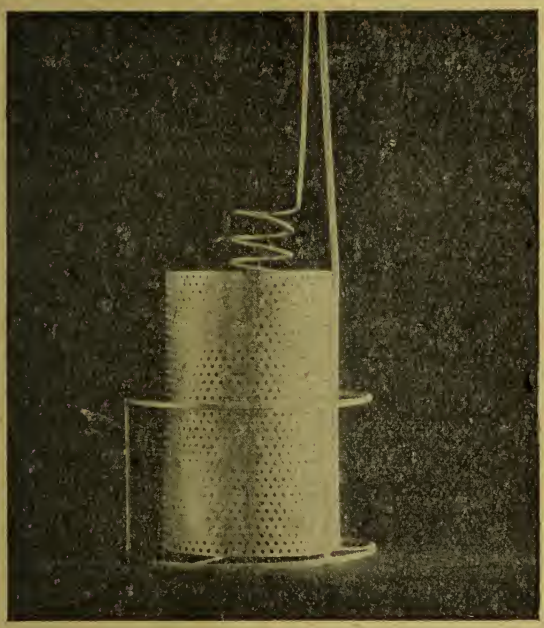
(1) Pour des quantités autres, calculer l'acide à ajouter comme suit :

1gr. de zinc nécessite 3cc.7 d'AzO^3H à 36° Bé pour se dissoudre, soit pour 10gr.	37cc.	74cc.
Il faut un excès de 37cc. d'AzO^3H à 36° Bé pour la bonne marche de l'électrolyse	37cc.	
100cc. de nitrate de cuivre contiennent un excès de 12cc. d'AzO^3H à 36° Bé		12
		62cc.

Donc, pour attaquer 10gr. de zinc, nous ajoutons à 100cc. de nitrate de cuivre 62cc. d'AzO^3H à 36° Bé.

(2) Voir la pratique de l'électrolyse dans *Analyse des métaux*, par Hol-

Lorsque l'électrolyse est terminée, laver le dépôt, avec passage du courant : 1° Avec une eau nitrique (5cc. d'AzO^3H à 36° Bé pour 300 à 400cc.) pendant 5 minutes ; 2° avec de l'eau distillée ; décrocher les électrodes dans un 3e verre contenant de l'eau distillée ; sécher l'électrode perforée dans une étuve maintenue à 200° pendant 10 minutes, puis peser.



Peroxyde de plomb trouvé × 0,853 = Pb contenu dans la prise d'essai.

S'assurer qu'il ne reste plus de plomb dans les eaux mères de l'électrolyse en soumettant celles-ci à une seconde électrolyse pendant 1/2 heure, sur une électrode vierge, avec un courant de 1 ampère.

Dosage du fer. — Peser 25 à 50gr. de métal préalablement passé à l'aimant ; les introduire dans une fiole conique de 500-600cc. ; verser sur le métal de l'acide sulfurique concentré (1cc.

lard et L. Bertiaux, 2e édition. Voir aussi : *Nouvelle électrode pour analyse électrolytique*, de L. Bertiaux (*Annales de chimie analytique*, 1913, p. 129). A propos de ces électrodes perforées, il nous a été rapporté dernièrement que les Américains employaient des électrodes similaires depuis 20 ans.

de SO^4H^2 à 66° Bé par gr. de métal + un excès de 5cc.), qu'on étend progressivement au cinquième. Lorsque l'attaque se ralentit (1), chauffer pour tout dissoudre, puis faire bouillir pendant quelques instants; laisser refroidir; filtrer sur un filtre rapide (2); recevoir le liquide filtré dans une autre fiole conique; laver à l'eau, puis doser le fer avec une solution faible de permanganate de potasse de titre connu (1cc. = 0,001 de fer).

Le titre obtenu par cette méthode est presque toujours exagéré pour de petites quantités de fer; en effet, le permanganate de potasse réagit sur les traces de matières organiques, sur le carbone contenus dans l'échantillon et aussi sur le plomb métallique très finement divisé qui peut passer à travers le filtre; ce titre ne nous sert que d'indication pour le dosage du fer par colorimétrie en présence de sulfocyanure d'ammonium ou de potassium.

Voici notre façon de procéder : le titre en fer ayant été évalué au permanganate, si la quantité de fer dépasse 0,002, étendre à un volume connu le liquide qui a servi à fixer ce titre; en prélever une partie aliquote ne contenant pas plus de 0gr.002 de fer et introduire ce liquide dans un verre mince, cylindrique, de forme très haute (de 550cc. environ); ajouter 2cc. d'AzO^3H à 36° Bé, puis 30cc. d'une solution de sulfocyanure d'ammonium (3); étendre à 500cc. et comparer la teinte obtenue avec celle produite, d'autre part et dans les mêmes conditions, par une quantité connue de fer (4) (solution de sulfate ferrique, de chlorure ferrique ou bien encore solution de fer dans l'eau régale très étendue (1cc. = 0,0001 de fer) (5).

Exemple : 50gr. de zinc ont donné, avec MnO^4K, un chiffre approximatif de 0gr.007 de fer; prélever sur le liquide qui a servi à ce dosage une partie aliquote correspondant à $\frac{0,007}{4}$; on trouve, par la méthode colorimétrique au sulfocyanure, 0gr.0011 de fer.

(1) Si l'attaque est trop lente, ce qui est souvent le cas pour les zincs très purs, ajouter 2 gouttes d'une solution de sulfate de nickel chimiquement pur à 50p.100 de sel hydraté.

(2) Un filtre en coton de verre serré ou bien encore en coton hydrophile suffit généralement.

(3) Solution de sulfocyanure d'ammonium blanc à 175gr. par litre ou bien encore solution de sulfocyanure de potassium purifié à 200gr. par litre.

(4) Lorsqu'on est fixé sur la quantité de fer contenue dans l'essai, on ajoute encore quelques cc. de solution de sulfocyanure d'ammonium pour s'assurer qu'il y en a un excès suffisant.

(5) Cet essai colorimétrique peut encore se faire dans des flacons épais de forme carrée.

Le titre réel en fer sera : 0gr.0011 × 4 × 2 = 0gr.0088 p. 100.

Dosage de l'étain. — Dans un vase à filtrations chaudes de 600cc. environ, attaquer 50gr. de zinc par 191cc. d'AzO^3H à 36° Bé, après avoir recouvert les copeaux d'une grande quantité d'eau, afin que l'attaque soit modérée (250cc. environ) (1) ; chauffer à la fin pour parfaire l'attaque ; étendre à 450-500cc. avec de l'eau bouillante ; ajouter quelques cc. de nitrate d'ammoniaque ; faire bouillir pendant quelques minutes, puis laisser déposer quelques instants. S'il n'y a ni trouble ni précipité dans le liquide, on peut conclure à l'absence d'étain. Dans le cas contraire, filtrer sur un filtre à grain serré ; laver avec de l'eau nitrique à 10 p.100 et chaude, jusqu'à ce que la liqueur de lavage ne décèle plus trace de zinc ; laver ensuite à l'eau bouillante, puis faire passer l'insoluble sur le filtre ; celui-ci est calciné et pesé :

SnO^2 trouvé × 0,76 (2) donne Sn de la prise d'essai.

S'il y avait de l'antimoine en présence, celui-ci serait partiellement entraîné avec l'étain (il serait entraîné totalement si la quantité d'étain était au moins 5 fois plus forte).

Pour doser l'étain avec exactitude, on opérerait de la façon suivante : SnO^2 est fondu, dans son creuset de porcelaine, avec 6 fois son poids d'un mélange à poids égaux de CO^3Na^2 et de soufre ; laisser refroidir ; dissoudre les sulfures dans l'eau chaude ; filtrer ; laver avec de l'eau contenant quelques gouttes de sulfure de sodium ; évaporer à siccité les eaux filtrées et de lavage réunies en présence de sulfate d'ammoniaque (10cc. d'une solution à 50 p. 100) ; reprendre par AzO^3H et 5cc. de SO^4H^2 au 1/2 ; évaporer de nouveau à siccité jusqu'à élimination complète du soufre (3).

(1) L'acide doit être ajouté peu à peu pour éviter un échauffement trop considérable, qui pourrait provoquer une attaque trop vive, des projections et une perte d'AzO^3H.

Pour des quantités autres que 50gr., employer 3cc.7 d'Az^3OH à 36° Bé par gr. de zinc + un excès de 6cc. d'AzO^3H à 36° Bé, puis continuer exactement comme il est dit ci-dessus (la liqueur contient finalement un excès de 6cc. d'acide pour 450-500cc.).

(2) Le facteur théorique est 0,7881 ; ce facteur est trop élevé pour la pratique des dosages courants ; SnO^2 anhydre, au moment de la pesée, absorbe très rapidement l'humidité, et cela en quantité appréciable. Nous préférons employer le facteur 0,76, qui se rapproche le plus des résultats obtenus au cours de nombreux dosages et essais. Pour appliquer le facteur théorique, il faudrait faire la pesée dans un flacon taré, muni d'un robinet, y introduire SnO^2 encore chaud ; laisser refroidir en laissant rentrer l'air préalablement desséché sur P^2O^5, puis peser.

(3) Chauffer au besoin la capsule à feu nu.

Laisser refroidir; reprendre par l'eau, puis ajouter 4cc. d'HCl et 20gr. d'oxalate d'ammoniaque; chauffer pour tout dissoudre; faire passer dans une fiole cônique; étendre à 200cc. environ et, dans la solution maintenue presqu'à l'ébullition, faire passer un courant de H^2S pendant 1 heure et demie. L'antimoine précipite à l'état de sulfure, ainsi que l'arsenic, le cuivre et le plomb; filtrer rapidement sur un bon filtre imprégné de sulfate d'ammoniaque; laver à l'eau chaude chargée de H^2S en présence de sulfate d'ammoniaque; recevoir les eaux filtrées et de lavage dans un verre à l'électrolyse; chauffer pour chasser H^2S; oxyder les dernières traces de H^2S par addition de quelques cc. d'eau oxygénée; ajouter 20cc. d'HCl à 22° Bé, puis 10gr. d'oxalate d'ammoniaque; étendre à 300-350cc.; soumettre enfin à l'électrolyse à une température de 40° environ, avec un courant de 1 à 2 ampères. On obtient ainsi l'étain métallique (1).

Comme nous le verrons plus loin, en présence de Sb, l'étain pourrait aussi être séparé lors du dosage du cadmium.

Dosage du cuivre. — Cette impureté ne se rencontre que rarement et en très faible quantité dans le zinc industriel.

Attaquer 10gr. de zinc, dans un verre à électrolyse, par 100cc. d'eau, 15cc. de SO^4H^2 à 66° Bé et 25cc. d'AzO^3H à 36° Bé; recouvrir d'un verre de montre, puis, lorsque l'effervescence s'apaise, chauffer pour parfaire l'attaque; étendre à 300-350cc.; électrolyser : I = 1 ampère; au bout de quelques heures, le dépôt est complet.

Lorsque la quantité de cuivre déposée est très faible (quelques milligrammes ou moins), après avoir lavé le dépôt à la façon ordinaire, le redissoudre dans très peu de AzO^3H au demi et chaud; évaporer l'acide; reprendre par très peu d'eau; rendre ammoniacal, puis doser le cuivre colorimétriquement, dans un tout petit verre, ou même dans un tube à essai, comparativement avec des quantités connues de cuivre (solution de nitrate de cuivre 1cc. = 0gr.0001 de Cu).

Dosage du cadmium. — Dans une fiole conique de 700 à 800cc., attaquer 25 à 50gr. de métal par SO^4H^2 à 66° Bé (1cc. d'acide par gr. de métal + un excès de 15cc.), qu'on étend progressivement au cinquième; ajouter au préalable 2 ou 3 gouttes de solution de sulfate de nickel; chauffer pour parfaire l'attaque et porter à l'ébullition; la dissolution du zinc doit être complète; il peut rester du plomb et du cadmium à l'état métallique.

(1) Voir *Analyse des métaux*, par A. Hollard et L. Bertiaux, 2e édition, page 101.

Etendre à 500cc. et soumettre à un courant de H^2S pendant 1/2 heure ; filtrer, puis laver avec une eau saturée de H^2S contenant 3 p. 100 en volume de SO^4H^2 à 66° Bé, jusqu'à élimination du zinc (1) ; dissoudre le précipité de sulfure de cadmium impur par AzO^3H au 1/2 et bouillant, puis par l'eau régale au 1/2 et bouillante, et enfin par l'eau bouillante ; recevoir les eaux de dissolution dans une capsule de porcelaine ; ajouter 5cc. de SO^4H^2 et évaporer au bain de sable jusqu'à disparition des fumées sulfuriques ; reprendre par SO^4H^2 au 1/10 en volume (en quantité mesurée) ; chauffer pour dissoudre les sulfates solubles ; filtrer ; laver avec une quantité mesurée de SO^4H^2 au 1/10 ; la liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, doit être étendue de façon à contenir 3p. 100 de SO^4H^2 concentré en volume ; soumettre de nouveau à un courant de H^2S pendant 1/2 heure ; le sulfure de cadmium se précipite ; il peut être accompagné de cuivre, d'arsenic, d'antimoine et d'étain lorsque ces impuretés sont présentes dans le métal (2) (si ces 3 dernières impuretés n'ont pas été éliminées en vue du dosage de l'étain comme il est dit en (1)) ; filtrer ; laver avec une solution sulfurique contenant 3p. 100 en volume de SO^4H^2 à 66° Bé, puis à l'eau sulfhydrique ; traiter le précipité, sur le filtre et dans le vase qui a servi à la précipitation par H^2S, par un mélange de sulfhydrate d'ammoniaque et de cyanure de potassium (20cc. de sulfhydrate pour 20cc. de cyanure de potassium à 20p. 100), puis à l'eau sulfhydrique pour éliminer le CyK ; redissoudre enfin avec AzO^3H au 1/2 bouillant, puis avec de l'eau régale au 1/2 et bouillante ; laver à l'eau bouillante ; recevoir la solution et les eaux de lavage dans un verre à électrolyse ; ajouter 5cc. de SO^4H^2 au 1/2 ; évaporer au bain de sable jusqu'à disparition de SO^4H^2 ; laisser refroidir ; reprendre

(1) Si l'on se propose de doser l'étain dans cette opération, il faut, avant de redissoudre le précipité dans les acides, lui faire subir le traitement suivant : laver avec de l'eau saturée de H^2S (ces eaux de lavage ne seront pas gardées) ; traiter par le sulfhydrate d'ammoniaque chaud (qui dissout les sulfures d'étain, d'arsenic, d'antimoine et un peu de sulfure de cuivre et laisse insoluble le sulfure de cadmium impur) ; laver avec de l'eau saturée de H^2S et recevoir cette solution sulfo-alcaline et les eaux de lavage dans une capsule de porcelaine ; évaporer à siccité au bain de sable ; reprendre par AzO^3H concentré ; ajouter 5cc. de SO^4H^2 au 1/2 et évaporer de nouveau à siccité.

Les sulfates secs sont alors traités comme il est dit à propos du dosage de l'étain en présence d'antimoine (reprise par HCl et oxalate d'ammoniaque, etc.).

(2) L'arsenic et l'antimoine ne peuvent être dosés dans cette partie de l'échantillon ; une partie de ces impuretés a été éliminée à l'état d'hydrogène arsénié et antimonié, lors de l'attaque par SO^4H^2.

par l'eau ; chauffer pour tout dissoudre ; neutraliser par la soude ; ajouter 40 cc. d'une solution à 18 p. 100 de soude à l'alcool, puis 40 cc. d'une solution à 20 p. 100 de CyK ; étendre à 300 cc. et électrolyser I = 0 amp. 4.

Au bout de quelques heures le dépôt est complet.

Les lavages se font avec passage du courant et dans deux eaux distillées. Le cadmium métallique est enfin retiré, passé à l'alcool, séché à 90-100° pendant 10 minutes ; laisser refroidir et peser.

Dosage de l'arsenic. — Attaquer 25 gr. de métal dans une capsule de porcelaine de un litre, recouverte d'un entonnoir, par 102 cc. d'AzO^3H à 36° Bé (1) après avoir recouvert le métal d'une

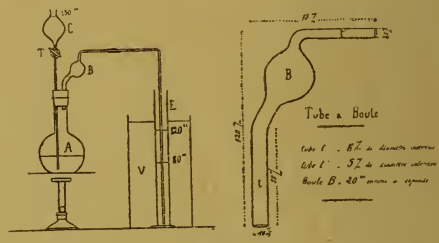


Fig. 2

A. Ballon de 150-500 cc.
B. Eprouvette graduée à 80 et 120 cc.
C. Entonnoir à robinet.
V. Réfrigérant.

quantité d'eau suffisante pour que l'attaque soit modérée (l'acide doit être ajouté par petites portions) ; lorsque l'attaque est terminée, ajouter 31 cc. de SO^4H^2 à 66° Bé ; agiter pour mélanger et évaporer à siccité et au bain de sable, jusqu'à disparition complète des fumées blanches sulfuriques (2) ; faire passer le sulfate sec dans le ballon A, en s'aidant d'une spatule ; ajouter 15 gr. de sulfate ferreux chimiquement pur dans le ballon ; fermer l'appareil après avoir mis de l'eau dans l'éprouvette E jusqu'au premier trait ; mesurer 150 cc. d'HCl à 22° Bé ; s'en servir pour laver la capsule qui contenait le sulfate de zinc, puis introduire cet acide dans le ballon A par le tube à boule C et à robinet T ; fermer le robinet T ; chauffer le ballon A jusqu'à ce que le niveau du

(1) Pour d'autres quantités, utiliser, par gr. de métal, 37 cc. d'AzO^3H à 36° Bé ; ajouter un excès de 10 cc. d'AzO^3H à 36° Bé d'une part, et 0 cc. 85 de SO^4H^2 à 66° Bé par gr. de métal ; ajouter ensuite un excès de 10 cc. de SO^4H^2 à 66° Bé d'autre part.

(2) Cette première partie des opérations doit être faite avec des réactifs exempts de chlore et à l'abri de toute vapeur de chlore ou de ses composés.

liquide de l'éprouvette E atteigne le deuxième trait, ce qui indique que l'arsenic est passé complètement dans l'éprouvette E à l'état de chlorure arsénieux ; on le dose de la façon suivante : transvaser le contenu de l'éprouvette dans un ballon ; rincer à l'eau l'éprouvette et le tube ; ajouter cette eau de lavage au liquide principal ; neutraliser par une solution saturée de carbonate de soude (1) ; rendre à peine acide avec HCl ; revenir enfin à l'alcalinité avec une bouillie froide de bicarbonate de soude ; ajouter 5cc. d'une solution récente d'amidon à 1 p. 100, puis titrer avec la solution d'iode jusqu'à coloration bleue persistante (2).

On peut aussi doser As de la façon suivante : après distillation, le contenu de l'éprouvette est transvasé dans un ballon et étendu à 250cc. avec de l'eau ; l'arsenic est titré avec une solution de bromate de potasse (3) à 0 gr. 7427 par litre, jusqu'à décoloration de 2 gouttes d'une solution d'hélianthine (orangé Poirrier) à 1 p. 100, ajoutées au distillat ; opérer à froid (chaque cc. de la solution de bromate correspond à 0,001 d'As).

(A *suivre*).

Dosage du silicium dans les ferro-siliciums,

Par MM. P. Nicolardot et J. Koenig.

A la suite de l'étude que nous avons précédemment publiée sur la filtration de la silice (4), il est possible d'établir des méthodes de dosage simples du silicium dans les ferro-siliciums, qui ne peuvent pas être attaqués, même après pulvérisation aussi fine que possible (5), par les acides ni par le chlorure de soufre, comme l'un de nous l'a montré (6). Avant d'indiquer les deux méthodes que nous suivons, l'une, la plus longue, mais rigoureusement quantitative, l'autre, un peu plus rapide et presque quantitative, nous insisterons sur quelques détails, notamment sur l'action des acides.

(1) On peut aussi utiliser : 1° l'ammoniaque chimiquement pure, à condition qu'elle soit exempte de matières organiques et de bases pyridiques, qui réagiraient sur l'iode ; 2° le bicarbonate de soude chimiquement pur, qu'on ajoute à l'état solide jusqu'à neutralisation ; 3° la soude caustique à l'alcool.

(2) Voir le dosage de l'arsenic dans *Analyse des métaux*, par A. Hollard et L. Bertiaux, 2e édition, p. 120.

(3) Quand nous possèdons de bons réactifs, nous préférons faire le titrage à l'iode.

(4) Voir *Annales de chimie analytique*, 1918, p. 104.

(5) La porphyrisation dans un mortier d'agate est à proscrire complètement dans le cas de l'analyse du ferro silicium à cause de la silice qui est toujours détachée du mortier et qui fausse les diverses prises d'essai.

(6) *Comptes Rendus*, 1908, t. 47, p. 677.

Désagrégation du ferro-alliage. — Le mode de désagrégation de l'alliage qui nous a paru être le meilleur est celui qui est presque universellement adopté et qui consiste à faire fondre le ferro-silicium finement pulvérisé, mais non porphyrisé, dans un creuset de platine, muni de son couvercle, avec le mélange de carbonate de soude (5 parties) et nitrate de potasse fondu (2 parties), en ayant soin de mettre une couche du mélange dans le fond du creuset afin d'éviter l'attaque du platine. La quantité du mélange de sels alcalins à employer doit être égale à dix fois le poids de la prise d'essai. 1 gr. au moins du fondant est étalé sur le fond du creuset et 1 gr. est placé au-dessus du mélange obtenu en brassant intimement le fondant et la prise d'essai.

Après fusion, le creuset est mis dans une capsule en platine de 400 cc. environ, traité par un peu d'eau chaude et abandonné ainsi, pendant quelques instants, pour permettre au culot de se détacher de la capsule de platine.

Décomposition de silicates alcalins par les acides. — D'ordinaire, le résultat de la fusion est repris par HCl étendu pour éviter la formation d'une gelée de silice et l'importance des projections. L'emploi de cet acide est des plus justifiés, ainsi que nous l'a montré l'emploi des autres acides usuels seuls ou agissant successivement.

Acide sulfurique. — Lorsque le produit de la fusion s'est détaché du creuset, la capsule est recouverte d'une plaque de verre, et SO^4H^2 est versé lentement, par petites quantités, jusqu'à dissolution complète.

Il faut opérer avec le minimum de SO^4H^2, car l'évaporation à siccité, qui est déjà difficile en présence de cet acide, serait presque impossible.

La capsule est mise ensuite au bain-marie, puis à l'étuve à 140° jusqu'à fumées blanches (on peut, au besoin, chauffer encore au bain de sable ; de toute façon, on ne réussit à avoir que de la silice gélatineuse ; si l'on veut chauffer à feu nu ou même au chalumeau, des projections se produisent malgré tous les soins apportés à la dessiccation).

On reprend par environ 300 cc. d'eau, et l'on porte à l'ébullition ; après repos, on filtre le liquide ; on ajoute une nouvelle quantité d'eau légèrement acidulée ; on fait bouillir de nouveau, et l'on filtre après repos. Cette opération est répétée 3 ou 4 fois.

La plus grande partie de la silice est recueillie à la première filtration sur le filtre, et lavée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus ni fer, ni SO^4H^2. Cette opération est très longue par suite de la lenteur de la filtration, due à la forme gélatineuse de la silice.

Une deuxième évaporation à siccité est conduite, comme la première, sur les eaux acides seulement. Il est encore plus difficile d'obtenir la siccité parce que la quantité de SO^4H^2 est devenue plus grande à cause du lavage. Après lavage à l'eau bouillante pour enlever SO^4H^2, on a une nouvelle quantité de silice, qu'on sèche à l'étuve et qu'on calcine au moufle. Il a été possible de retrouver de la silice (0gr. 0075) après une troisième évaporation. Dans chaque cas, et pour tous les essais, la pureté de la silice a été vérifiée par l'action des acides fluorhydrique et sulfurique.

Acide nitrique. — L'attaque du ferro-silicium est faite de la même façon, mais, au lieu de reprendre par SO^4H^2, on reprend par AzO^3H étendu, et l'on opère comme précédemment.

L'opération est terminée dans un plus bref délai que dans le cas précédent, la filtration et les lavages n'exigeant qu'une heure environ, mais la dessiccation du magma est encore délicate ; à la fin, on lave à l'eau bouillante seule pour enlever l'excès de sels de fer.

La quantité de silice retenue par une première filtration est inférieure à celle trouvée avec SO^4H^2, et il est possible de retrouver de la silice, même après une quatrième évaporation.

Acide nitrique, puis acide sulfurique. — Il a été procédé à la fusion et à la reprise du produit fondu, exactement comme dans le cas de AzO^3H seul, mais, après évaporation au bain-marie, au lieu de porter à l'étuve, on a ajouté 0cc. 5 de SO^4H^2 et l'on a chauffé au bain de sable jusqu'à formation de fumées blanches persistantes ; la masse sèche a été reprise par AzO^3H à 10p. 100, lavée par décantation, puis filtrée, séchée, calcinée et pesée.

On a ajouté aux eaux acides provenant de la filtration, après concentration, 0cc. 5 de SO^4H^2 et l'on a évaporé à nouveau à siccité au bain de sable, puis on a repris par AzO^3H à 10p. 100 ; après filtration, le résidu n'a été que de 2 milligr.

Une troisième évaporation ne fournit qu'une quantité insignifiante de silice.

Acide chlorhydrique. — L'attaque du résidu de fusion et les évaporations ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment, en présence d'HCl étendu. Le temps nécessaire pour évaporer et filtrer a été beaucoup moindre, et la silice a paru s'agglomérer plus facilement.

Des opérations précédentes, on peut donc conclure : 1° que la décomposition des silicates par SO^4H^2 et AzO^3H est à rejeter, parce que le dosage est rendu plus long à cause de la formation

de silice gélatineuse et de la difficulté d'arriver à dessécher la masse ; 2° que l'emploi d'HCl est réellement le meilleur.

De ces essais, il résulte donc que le procédé analytique le plus précis à appliquer pour doser le silicium dans les ferro-siliciums riches, consiste, après fusion, à reprendre par HCl étendu, à évaporer à siccité à 110° au maximum afin d'agglomérer la silice, en utilisant, pour la filtration, un filtre serré (les filtres de France conviennent très bien). Deux évaporations suivies chacune d'une filtration, suffisent pour retenir toute la silice.

Pour les ferro-siliciums très riches, il suffit d'opérer sur 1/2gr., et, afin d'éviter tout calcul, dans le cas des ferro-siliciums à forte teneur, sur une prise exacte de 0gr.470. Le procédé que nous suivons est, à peu de chose près, celui qui est admis par la plupart des chimistes analystes.

Dosage du silicium. — 0gr.47 de ferro-silicium finement pulvérisé, mais non porphyrisé, sont mélangés soigneusement dans un creuset de platine avec 5gr. du mélange, en poudre fine, de carbonate de soude 3 parties et nitrate de potasse fondu 2 parties ; par prudence, et pour ne pas attaquer le creuset, il peut être bon de ne mélanger qu'avec 3gr. de fondant et de mettre au fond du creuset de platine, sur les parois, les 2 autres grammes, qu'on fond au préalable pour recouvrir les parois et le fond du creuset.

Le creuset, muni de son couvercle, est chauffé progressivement jusqu'au rouge. Il se produit une incandescence parfois très brusque. La fin de cette incandescence indique la fin de la réaction. On chauffe alors plus fortement jusqu'à fusion tranquille, c'est-à-dire pendant 10 minutes environ.

L'analyse est alors continuée comme s'il s'agissait du dosage de la silice dans un silicate. On reprend le contenu du creuset par l'eau au bain-marie, puis on ajoute HCl étendu, en évitant toute projection ; on évapore à siccité au bain-marie, puis on maintient à l'étuve à 105°-110° pendant 2 heures au moins, afin d'agglomérer la silice.

Dès que ce résultat est obtenu, on reprend par 10cc. d'HCl ; on étend à 100cc. ; on fait bouillir, et l'on filtre par décantation ; on lave 3 ou 4 fois avec 10cc. d'HCl étendu en opérant de même ; on jette la silice sur le filtre, et on lave à l'eau.

A partir du moment où on lave à l'eau, il est inutile de recueillir les eaux de lavage. Le liquide filtré préalablement est évaporé et séché ; le résidu est maintenu à l'étuve à 110° dans les mêmes conditions que précédemment pour agglomérer la silice. La silice qui peut rester dans le liquide après une deuxième évaporation

à siccité est filtrée sur un autre filtre, afin d'éviter toute redissolution du premier précipité, et aussi pour rendre la filtration plus rapide.

On porte à l'étuve l'entonnoir contenant le précipité, puis on calcine la silice avec les précautions usuelles, au moufle d'abord, puis au chalumeau.

En multipliant le poids de silice obtenue par 100, on a la teneur en silicium de l'échantillon.

Il faut toujours s'assurer que le résidu n'est que de la silice au moyen de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique. Si l'on pèse la silice obtenue après une deuxième évaporation, suivie de filtration, si la première opération a été bien conduite, et si le filtre employé est suffisamment serré, le poids doit être inférieur à 2 milligr.,

Si l'on veut gagner du temps, tout en dosant aussi exactement que possible la silice, on peut se contenter, après la première dessiccation, de reprendre par HCl étendu, de concentrer à nouveau et de maintenir à 105-110° pendant 2 heures ; la silice s'agglomère complètement, et l'on peut gagner 2 heures environ par dosage. La teneur en silicium ainsi déterminée est toujours un peu plus faible que celle fournie par la méthode précédente.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Précipitation du cuivre à l'état de dicyanodiamide cuivrique. — MM. H. GROSSMANN et J. MANNHEIM (*Chem. Zeit.*, 1918, 42, p. 17 ; d'après *The Analyst*, mai 1918, p. 175). — Grossmann et Schuck (1) ont montré récemment que le nickel peut être séparé du fer et de l'aluminium par précipitation avec la dicyanodiamine. Les auteurs montrent que ce réactif peut être utilisé par la séparation et le dosage de cuivre. La solution contenant le cuivre est traitée par une solution concentrée de sulfate de dicyanodiamine, qu'on rend légèrement ammoniacale; on fait bouillir, puis on ajoute une solution de soude caustique jusqu'à ce que la couleur diluée de la solution devienne rouge-violet. Lorsque le mélange est refroidi, on recueille le précipité rouge sur un filtre; on le lave à l'eau froide ; on sèche à 120°, puis on pèse. Le précipité contient 23,92 p. 100 de cuivre. Le volume de la solution employé doit être aussi faible que possible, car le précipité n'est pas complète-

(1) *The Analyst*, 1907, p. 394.

ment insoluble dans l'eau. Cette méthode peut être employée pour la séparation du cuivre et du nickel (ensemble) d'avec le zinc, l'aluminium, le chrome, l'arsenic, le plomb et l'antimoine. La diméthylamine peut être employée à la place de la soude caustique dans la précipitation, et cela dans le cas où l'introduction d'un alcali dans la solution pourrait être gênante.

H. C.

Dosage du plomb à l'état de phosphate et sa séparation d'avec l'antimoine. — MM. G. WORTMANN et A. BADER (*Zeitsch. analyt. Chem.*, 1917, 56, p. 577, d'après *The Analyst*, mai 1918, p. 178). — La méthode suivante donne de bons résultats et peut être employée avec succès pour l'analyse du plomb durci. Une solution contenant environ 0gr.3 de plomb est additionnée de 5gr. d'acide tartrique; après l'avoir rendue légèrement ammoniacale, on la chauffe à 80°, et l'on y ajoute 100cc. d'une solution de phosphate d'ammoniaque à 10p.100. Le mélange est maintenu à 70-80° pendant 16 heures; on laisse refroidir; on recueille le précipité; on le lave avec une solution étendue de nitrate d'ammoniaque; on le sèche, puis on le calcine à une basse température, et on le pèse. La proportion d'acide tartrique doit être augmentée s'il y a beaucoup d'antimoine; ce métal est ensuite précipité à l'état de sulfure du filtrat provenant du précipité de phosphate de plomb.

H. C.

Dosage du bioxyde d'antimoine. — M. J. V. SZILAGYI (*Zeitsch. analyt. Chem.*, 1918, p. 23, d'après *The Analyst*, mai 1918, p. 175). — Le bioxyde d'antimoine est obtenu en chauffant l'acide antimonique au rouge vif ou bien en oxydant l'antimoine avec AzO^3H concentré, et le produit résultant de cette opération est chauffé au rouge sombre jusqu'à poids constant. En présence d'HCl concentré, le bioxyde d'antimoine libère l'iode de l'iodure de potassium suivant l'équation :

$$2SbO^2 + 6HCl + 2HI + 2SbCl^3 + 4H^2O + 2I$$

Cette réaction peut être appliquée au dosage du bioxyde d'antimoine. Le mélange ci-dessus étant distillé, on recueille l'iode dans un récipient contenant une solution d'iodure de potassium, et l'on titre l'iode dissous avec une solution d'hyposulfite de soude.

Dans le cas d'un alliage d'antimoine et d'étain, cette méthode peut être utilisée pour le dosage de l'antimoine, parce que le bioxyde d'étain ou acide stannique ne possède aucune action sur l'iodure de potassium.

La plupart des alliages d'étain et d'antimoine contiennent en outre d'autres métaux, et quelques traces de ceux-ci sont retenus dans les deux dioxydes lorsqu'on fait l'attaque des alliages avec AzO^3H. Dans ce cas, les traces des autres métaux modifient le

dosage de l'antimoine et font que le dosage par la méthode qui vient d'être décrite ne peut être employée que dans des cas très restreints. H. C.

Dosage des hypobromites et bromates ou des hypoiodites et iodates mélangés. — M. E. RUPP (*Zeitsch. analyt. Chem.*, 1918, 57, p. 16, d'après *The Analyst*, mai 1918, p. 176). — En solution alcaline, les hypobromites ou les hypoiodites sont décomposés par l'eau oxygénée suivant l'équation :

$$NaBrO + H^2O^2 = NaBr + H^2O + O^2,$$

tandis que les bromates ou les iodates ne sont pas modifiés.

La solution contenant un hypobromite et un bromate ou un hypoiodite et un iodate est traitée par un mélange d'eau oxygénée et de lessive de soude ; l'excès d'eau oxygénée est décomposé en faisant bouillir la solution ; on ajoute du KI et SO^4H^2, et l'iode mis en liberté par le bromate ou l'iodate est titré à l'aide de la solution d'hyposulfite de soude.

L'hypobromite et bromate ou l'hypoiodite et iodate sont dosés ensemble en traitant directement une autre portion de la solution originale par KI et SO^4H^2 et déterminant l'iode mis en liberté avec la solution d'hyposulfite. La différence entre les deux titrages donne la proportion d'hypobromite ou d'hypoiodite présent. H. C.

Méthode rapide pour le dosage de la chaux à l'état de sulfate de chaux. — MM. L. G. WILLIS et W. H. MACINTIRE (*J. Ind. and Eng. Chem.*, 1917, 9, p. 1114 et 1117, d'après *The Analyst*, mars 1918, p. 162). — La chaux est séparée à l'état d'oxalate à la manière habituelle ; celui-ci, après filtration et lavage, est calciné jusqu'à ce que le papier du filtre soit bien brûlé ; au résidu de la calcination on ajoute un mélange à parties égales de sulfate d'ammonium pur et de chlorure d'ammonium, de façon à avoir, par rapport au carbonate de chaux obtenu par calcination, un petit excès de sulfate d'ammoniaque ; le mélange est agité au moyen d'une petite baguette de verre, qu'on laisse dans le creuset ; on chauffe graduellement au moyen d'un bec Bunsen jusqu'à complète élimination des sels volatils.

Le chlorure d'ammonium n'exerce pas dans ce cas d'action chimique proprement dite, mais il agit mécaniquement et facilite la transformation en sulfate, surtout lorsqu'on se trouve en présence de beaucoup d'oxalate de chaux à transformer.

Si l'on supposait l'existence, dans le sulfate de chaux ainsi formé, d'une petite quantité de sulfures provenant d'une légère réduction, il suffirait de mouiller le sulfate avec quelques gouttes de SO^4H^2 au dixième, de sécher le mélange et de le recalciner.

H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Chimie et industrie. — Sous ce titre, vient de paraître le premier numéro de l'organe de la *Société de chimie industrielle*, qui, bien que de fondation récente, groupe déjà un nombre considérable de membres, et qui a déjà plusieurs sections à l'étranger.

On sait que le but de cette association est de réaliser la synthèse de la Science et de l'Industrie ; la nouvelle revue en est un des moyens.

La partie technique de ce numéro contient des articles dont les titres et le nom des auteurs disent assez le puissant intérêt qui s'y attache : l'utilisation du goudron de houille, par M. Noelting ; l'état actuel des différents modes de tannage, par M. L. Meunier ; les idées modernes sur les aciers, par M. Broniewski.

La seconde partie est réservée à la documentation ; elle témoigne du souci de tenir les lecteurs au courant des procédés de fabrication les plus modernes. Sous des rubriques heureusement classifiées, sont publiées des notes sur les principaux brevets pris récemment en France et à l'étranger.

Quant à la partie économique, elle contient les articles suivants : l'organisation économique et la production industrielle, par M. R. Masse ; les nouveaux préparatifs d'après-guerre dans l'industrie allemande, par M. P. Petit ; l'évolution de l'organisation industrielle, par M. de Frèminville ; la question des consortiums, par M. E. Lambert ; trois attitudes en matière sociale, par M. R. Worms ; la législation et l'avenir économique de la France, par M. Chauvin ; tous sujets d'une indéniable actualité.

Une bibliographie et des informations industrielles ou financières soigneusement tenues à jour complètent cet ensemble, qui, nous en sommes convaincus, rencontrera auprès de tous le meilleur accueil.

Comment on devient alcoolique, par le docteur P. Carles, correspondant national de l'Académie de médecine, 11e édition (Feret et fils, rue de Grassi, Bordeaux, et Mulo et Cie, 12, rue Hautefeuille, Paris). Prix 0 fr. 40 franco. — Notre collaborateur Carles vient de faire paraître la 11e édition de cet opuscule. Nous engageons vivement nos lecteurs à le propager autour d'eux ; ils accompliront un acte de patriotisme en encourageant la lutte qu'il importe d'engager contre le fléau qui menace l'avenir de notre pays.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Séance mensuelle de la Société de Chimie industrielle. — La dernière séance de la *Société de chimie industrielle* a été tenue le 24 juin 1918, sous la présidence de M. Binder, administrateur délégué de la *Société industrielle de produits chimiques*.

Après avoir présenté les excuses de M. Paul Kestner, empêché d'assister à la réunion, M. Binder donna la parole à M. Guiselin, secrétaire du Comité international, pour sa communication sur *Les essences de pétrole*.

Les offensives qui se succèdent, déclara le conférencier, ont montré l'effort surhumain accompli aux armées par les services automobiles, et c'est pourquoi il a paru opportun à la Société de préciser quelle a été la contribution des Américains dans les succès remportés par cette nouvelle arme. Le conférencier résuma ensuite les modifications profondes qui se sont produites au cours de la guerre dans l'industrie du pétrole. Il s'attacha à démontrer le rôle joué par les Etats-Unis dans la réalisation fort opportune des nouveaux moyens de production de l'essence de pétrole, qui leur ont permis de satisfaire largement et sans arrêts aux besoins formidablement accrus des armées alliées.

Il montra très rapidement comment on avait pu, aux Etats-Unis, accroître la production en essences en les extrayant des gaz naturels ordinairement brûlés et quelquefois perdus, et comment, à la suite de patientes recherches, encore imparfaites, on était arrivé à transformer les résidus lourds réservés jusque-là au chauffage des générateurs.

Ces procédés ont fait l'objet, au cours de ces derniers mois, de descriptions et de discussions parfois trop techniques et pas assez économiques ; ils doivent être considérés comme des expédients, mais ils seront envisagés, après la guerre, comme des outils précieux capables de produire des essences ayant évidemment des propriétés un peu différentes de celles qu'on avait coutume d'employer, mais dont l'emploi s'imposera à la clientèle, comme cela s'est produit aux Etats-Unis, où l'on admet que les *essences les meilleures sont celles qui coûtent le moins cher.*

Après avoir énuméré les points essentiels caractérisant les produits de ces nouvelles essences, M. Guiselin a terminé sur des considérations très générales concernant le magasinage de ces dernières, très riches en produits exclusivement volatils, qu'il faut, plus que jamais, éviter d'abandonner en pures pertes dans l'atmosphère.

Cette communication, toute d'actualité, a été accueillie avec le plus grand intérêt par l'assistance.

M. de Pritzbuer, ingénieur des arts et manufactures, fit ensuite une communication fort documentée sur le *Raffinage du graphite.*

L'étude des formes sous lesquelles le graphite se présente aboutit à la division en graphite écailleux ou en paillettes et en graphite gras ou onctueux.

Le premier, qui est très abondant à Madagascar, sert à la fabrication des creusets pour la métallurgie; le second, qui se rencontre à Madagascar, au Brésil, à Ceylan, au Canada, au Mexique, en Bohême et en Sibérie, est utilisé pour la fabrication des crayons, pour la peinture, comme lubrifiant, et pour les produits employés en électricité.

Il convient de joindre aux deux variétés qui précèdent, le graphitoïde des Alpes ou de Bohême, improprement nommé graphite amorphe et confondu à tort avec le graphite gras. Il ne s'agit ici que d'anthracite imparfaitement transformé, mais qui trouve son application en peinture et pour la fabrication des creusets.

Enfin, il faut citer le graphite artificiel, obtenu en traitant l'anthracite par le four électrique à 3 000° (graphite Achoson). Ce graphite, employé surtout comme lubrifiant, est appelé à un grand avenir.

Revenant aux graphites écailleux ou gras, M. de Pritzbuer indiqua les procédés de l'exploitation en carrières. Il passa ensuite aux opérations de raffinage particulièrement délicates pour le graphite mou et

qui consistent en séparation ou flottage (emploi du pétrole et des corps gras).

M. de Pritzbuer conclut en disant que les meilleurs procédés de raffinage sont encore les plus simples et qu'il est indispensable de s'intéresser à l'exploitation du graphite de Madagascar.

La parole fut alors donnée à M. Nicolardot pour sa communication sur la *Viscosité des huiles de graissage*. Après qu'il eut expliqué comment les Allemands tentèrent, au congrès de Vienne, de faire adopter le viscosimètre Engley au lieu du viscosimètre Barbey et montré quel échec ils subirent devant les représentants des autres pays grâce à son intervention personnelle et à celle de M. Guiselin, son collaborateur, M. Baume, docteur ès sciences, exposa les résultats de leurs travaux, dont voici les grandes lignes :

1° Toute mesure de la viscosité des huiles de graissage doit être soumise aux règles suivantes, qui ont pu être établies au cours d'une étude générale sur les propriétés des lubrifiants :

a) La température doit rester rigoureusement constante et connue pendant toute la durée d'une expérience. La viscosité des huiles varie, en effet, considérablement en fonction de la température. Les résultats de deux mesures effectuées sur une même huile à des températures distantes de 0°2 peuvent différer de 5 p. 100 ;

b) Les huiles ont une conductibilité calorifique très faible : 45 minutes sont indispensables pour réaliser l'équilibre thermométrique d'un volume d'huile de l'ordre de 20 cc. à des températures différant, même assez faiblement, de la température ambiante ; les méthodes dans lesquelles n'est pas utilisé un thermostat général pendant toute la durée des opérations sont, par suite, d'une précision insuffisante et doivent être rejetées ;

c) Les mesures de viscosité sont très facilement altérées par des phénomènes tels que la tension superficielle, le frottement extérieur, etc.

2° Les remarques qui précèdent ont pour base un certain nombre de recherches expérimentales qui ont porté notamment sur deux points :

a) La détermination en valeur absolue (en dynes par cc.) de la viscosité d'une série d'huiles-types, à des températures rigoureusement constantes et connues ;

b) La discussion des résultats que donnent, avec ces mêmes huiles, les méthodes classiques actuellement en usage ;

c) L'examen de quelques méthodes récemment proposées pour mesurer la viscosité des huiles, dans des conditions expérimentales déterminées et parfois assez délicates.

3° L'ensemble des recherches expérimentales résumées au paragraphe *b* a démontré que :

a) La méthode de Barbey, couramment employée en France, conduit en général à des résultats très satisfaisants, surtout aux températures voisines de la température ordinaire, sauf pour les huiles très fluides ou très visqueuses, pour lesquelles l'erreur relative devient importante et peut atteindre 8 à 10 p. 100 ;

b) La méthode officielle allemande, due à Engler, conduit à des résultats d'une précision beaucoup moindre. L'erreur relative peut dépasser 20 p. 100 ; elle est encore de l'ordre de 10 p. 100 lorsqu'on

apporte aux résultats fournis par l'appareil d'Engler la correction de densité indiquée par Ubbelohde ;

c) La méthode récemment proposée par M. Dubrisay est à rejeter ; l'erreur due à la tension superficielle et à la densité des huiles étudiées peut atteindre des valeurs considérables ;

d) La méthode par ascension récemment mise au point par MM. Baume et Masson est susceptible de rendre de réels services pour la mesure des viscosités très élevées, notamment aux températures inférieures à 0° ;

e) La méthode fondée sur la chute d'une bille en régime uniforme pour les corps très visqueux, suivant les indications de la loi de Stokes, ou en mouvement varié, pour les corps à viscosité faible, en appliquant l'équation différentielle en général de ce mouvement, a donné des résultats très satisfaisants avec l'appareil dû à MM. Aubert et Delaroche. Le dispositif étudié récemment avec le concours de M. Ercmann est à retenir, dans le cas des liquides à viscosité très élevée pour lesquelles il a été établi.

Pour terminer, M. Kaltenbach, ingénieur des arts et manufactures présenta une note sur un nouvel appareil de lavage des gaz dans l'industrie chimique.

Après avoir passé en revue les différents procédés qui sont actuellement en usage (colonnes, laveurs Standard, flacons de Woulf et tours de lavage), M. Kaltenbach insista sur les inconvénients que présentent la plupart de ces appareils (rendement minime, manipulation incommode et nécessité d'un emplacement considérable).

Il décrivit ensuite un nouveau laveur susceptible de recevoir un grand nombre d'applications. Cet appareil est constitué par des tubes ovales, d'environ 2 mètres de long, accouplés et légèrement inclinés sur l'horizontale. Chaque tube est muni de deux tubulures, l'une, supérieure, d'un diamètre plus grand, est destinée au passage des gaz ; l'autre, inférieure, plus petite, pour le passage des liquides.

Le nouveau laveur, dont les éléments peuvent être disposés en batterie, est d'un rendement plus grand et a l'avantage de simplifier la main-d'œuvre. Il nécessite un emplacement moindre d'un tiers que celui des autres installations.

Des applaudissements fréquents ont marqué aux différents conférenciers l'intérêt pris par l'auditoire à leurs communications.

Nouveaux préparatifs d'après-guerre dans l'industrie chimique allemande. — Sous ce titre, M. Petit, professeur à la Faculté des sciences de Nancy, publie, dans le premier numéro de la revue *Chimie et Industrie*, organe de la *Société de Chimie industrielle* un article où il examine la situation créée par l'entente, en Allemagne, entre le trust des matières colorantes et le cartel des explosifs, ainsi que par la réduction d'impôt sur les bénéfices de guerre que le Gouvernement allemand accorderait aux produits destinés à l'exportation.

L'auteur conclut :

Il est nécessaire de recourir à des mesures énergiques, si dures qu'elles puissent paraître à nos habitudes d'indépendance et de liberté.

Le premier point à réaliser est la répartition méthodique du travail et la spécialisation des fabrications dans les pays de l'Entente. Il

suffirait, pour cela, que l'ensemble des sociétés fabriquant, dans ces pays, matières colorantes, produits pharmaceutiques et dérivés, ou produits intermédiaires, fussent d'accord pour accepter un Comité de direction technique unique, composé d'un très petit nombre de compétences indiscutées. Ce Comité, connaissant les besoins de chaque pays, sachant les ressources matérielles et techniques de toutes les usines, spécialiserait chacune de celles-ci, de telle sorte que chaque article fut fabriqué, pour l'Entente, par une ou deux usines, celles dont l'installation permettrait la production la plus économique et la plus voisine des besoins. Le même Comité technique effectuerait également la spécialisation des usines d'explosifs devant être utilisées après la guerre.

Dans ces conditions, la liberté commerciale et administrative de toutes les sociétés demeurerait entière, mais la direction technique serait unique, ce qui constitue le minimum d'emprise sur la vie des maisons les plus individualistes. Le Comité technique serait donc désigné pour recevoir communication des recherches faites dans les laboratoires et pour indiquer celles qui lui paraîtraient utiles.

Il semble qu'avec une telle organisation, on pourrait arriver à se rendre indépendant de l'Allemagne pour presque tous les produits qu'elle compte fournir dès la fin des hostilités, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un prête-nom neutre, et les taxes douanières pourraient être alors élevées jusqu'à devenir réellement prohibitives.

Des mesures de cet ordre constituent certes une atteinte à l'indépendance des sociétés, mais il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'une question de vie ou de mort pour notre industrie chimique naissante ; il était permis, à la rigueur, d'espérer le succès en face du trust allemand, mais devant la perspective d'une combinaison qui permettrait à l'ennemi de prétendre renoncer au « dumping » tout en vendant presque pour rien, la lutte des industries isolées devient impossible, et l'organisation au point de vue technique est une nécessité, et même un devoir.

Chimie et Industrie; son deuxième numéro. — L'Association de Chimie Industrielle consacre le second numéro de son organe *Chimie et Industrie* à l'étude de l'industrie allemande depuis la guerre.

Ce travail, fort documenté et dans lequel abondent les plus précieux renseignements, ne porte pas seulement sur les méthodes et procédés mis en œuvre par nos ennemis afin de suppléer à leurs besoins ; il fait ressortir les résultats qu'ils ont obtenus et analyse leurs conceptions et leurs organisations en vue de la future lutte industrielle et économique.

Ce deuxième numéro sera consulté avec le plus vif intérêt et le profit le plus immédiat par tous ceux qui ont souci de l'avenir de la France.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse du zinc industriel.

par M. L. Bertiaux, chef du Laboratoire central des usines de la Compagnie française des métaux.

(Suite et fin) (1)

Dosage de l'antimoine. — Le résidu de la distillation contenu dans le ballon A après départ de l'arsenic contient tout l'antimoine

Transvaser ce liquide dans un ballon de un litre à fond rond B ; ajouter 250 cc. de chlorure de zinc (D = 2) exempt d'antimoine, puis 5 gr. d'acide oxalique et soumettre à la distillation en faisant passer pendant toute la durée de l'opération un courant de CO^2, qui régularise la distillation et entraîne les dernières traces de Sb^2Cl^3.

Pratique de l'opération : l'eau circulant dans le réfrigérant R, monter l'appareil comme l'indique la figure 3 ; mettre en E une quantité d'eau suffisante pour immerger le bout recourbé T'' du tube T T' ; puis par le tube *t* faire passer un courant lent de CO^2 desséché au préalable par passage dans un flacon laveur contenant SO^4H^2 concentré ; chauffer d'abord en veilleuse le ballon B au moyen du brûleur de Wiesnegg G et élever la flamme au fur et à mesure que la distillation s'avance.

Les produits distillés passant par le tube T T' (refroidi par R) se condensent et viennent tomber en E. Les matières entraînées par les gaz sont retenues par le liquide de E. Les produits contenus dans B laissent échapper toute leur eau, puis fondent, grâce au chlorure de zinc

Vers la fin de l'opération, on voit apparaître dans le ballon des fumées blanches de $ZnCl^2$, c'est l'indice de la fin ; continuer encore à chauffer pendant 1/2 heure ; détacher le tube en T' éteindre G ; soulever le bouchon du ballon, de façon que le tube *t* ne soit plus en contact avec le résidu fondu de B et arrêter CO^2.

Le produit de la distillation contenu dans E est neutralisé par AzH^3, acidifié légèrement par SO^4H^2 étendu, puis soumis à un

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1918, p. 161

courant de H^2S pendant 1/2 heure; filtrer; laver avec de l'eau saturée de H^2S; dissoudre le sulfure d'antimoine dans une solution de sulfhydrate de sodium (D = 1,22 à 1,225); laver deux ou trois fois avec le sulfhydrate de sodium tiède et recueillir ces solutions dans un petit vase à électrolyse (Si l'on a bien opéré, pour des quantités d'antimoine ne dépassant pas 0 gr. 1, 100 cc.

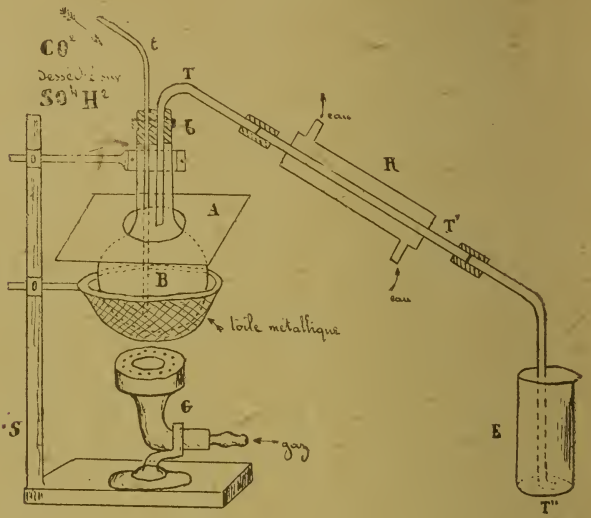


Fig. 3

A. Carton d'amiante destiné à protéger le bouchon en caoutchouc *b*.
B. Ballon de un litre à fond rond.
b. Bouchon de caoutchouc à 2 trous.
E. Vase à précipiter de 400-500 cc.
G. Brûleur de Wiesnegg à couronne.
R. Réfrigérant.
T T′, T″, Tube en verre de 9 millim. de diamètre intérieur et 12 millim. de diamètre extérieur.
t. Tube de 6 millim. 1/2 de diamètre intérieur et 8 millim. de diamètre extérieur.
S. Support à anneau. A l'anneau de ce support est fixé une calotte en toile métallique de fer, qui protège le ballon B contre les coups de feu.

de sulfhydrate de sodium sont suffisants pour dissoudre Sb^2S^3 et faire les lavages); ajouter 20 cc. d'une solution de CyK à 20 p. 100; mélanger et soumettre à l'électrolyse sous l'action d'un courant de 0 amp. 05 pendant une nuit, en utilisant les petites électrodes, la spirale étant fixée au pôle positif de la source d'électricité.

L'électrolyse terminée, on retire les électrodes de la façon suivante : sans interrompre le courant, on remplace le vase conte-

nant l'électrolyte par un verre d'eau ordinaire, dans lequel on décroche les électrodes ; on lave 5 ou 6 fois à grande eau ; l'électrode perforée qui a reçu le dépôt d'antimoine est lavée à l'eau distillée, puis deux fois à l'alcool et enfin séchée dans une étuve maintenue à 80°-90° pendant 10 minutes ; on obtient ainsi l'antimoine métallique.

Dosage du soufre. — Dans un ballon de 500 cc., attaquer 20 gr. de zinc par un mélange de 200 cc. de SO^4H^2 au dixième et 25 cc. d'HCl, et recevoir H^2S dégagé dans une solution ammoniacale de

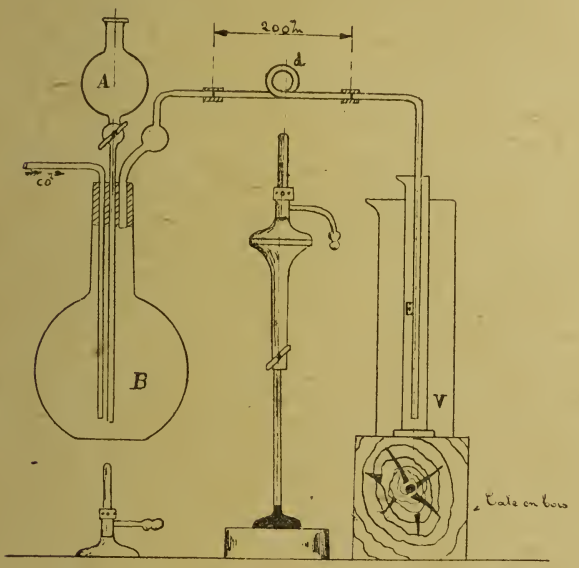


Fig. 4.

nitrate d'argent. Le sulfure d'argent obtenu est calciné. Le ballon doit être muni d'un bouchon à trois trous, permettant de laisser passage : 1° à l'entonnoir à robinet par lequel est versé le mélange des acides ; 2° à un tube qui plonge jusqu'à 1 centim. du fond du ballon et qui amène de l'acide carbonique devant passer pendant toute la durée de l'opération (CO^2 est purifié par passage dans un flacon laveur contenant AzO^3Ag) ; 3° au tube de sortie des gaz.

A leur sortie, les gaz, avant d'arriver au vase contenant le nitrate d'argent ammoniacal, passent dans un tube de silice maintenu au rouge pendant toute la durée de l'opération.

Pratique de l'opération : introduire le zinc dans le ballon B (voir fig. 4, p. 183) ; fermer l'appareil et mettre dans l'éprouvette E une solution ammoniacale de nitrate d'argent (10 cc. d'une solution de nitrate d'argent à 10 gr. d'argent par litre + 25 cc. d'ammoniaque à 22° Bé ; étendre à 50 cc. environ avec de l'eau) ; faire passer le courant de CO^2 bulle à bulle ; introduire progressivement le mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique par l'entonnoir à robinet A ; fermer le robinet ; chauffer le ballon B jusqu'à dissolution complète du zinc ; filtrer le contenu de E ; laver

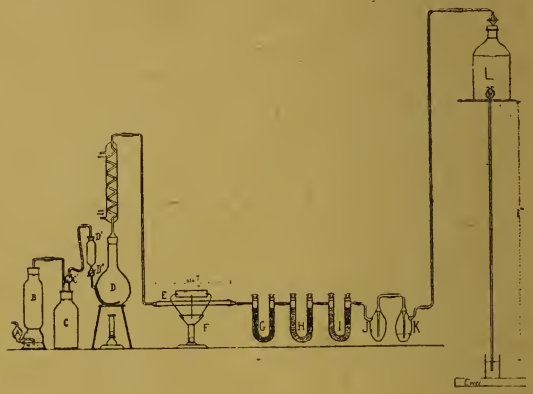


Fig. 5

A. Tube à boule destiné à recevoir la potasse de B en cas de retour.
B. Eprouvette à gaz dont la partie inférieure est garnie d'une solution de potasse à 35 p. 100, tandis que la partie cylindrique est occupée par un mélange de chaux sodée granulée et de potasse granulée.
C. Flacon destiné à recevoir le liquide de D en cas de retour.
D. Appareil de Ledebur avec son réfrigérant.
E. Tube en quartz ou en silice fondue contenant CuO granulé.
F. Bec Bunsen destiné à chauffer le tube de quartz ou de silice fondue, surmonté d'un écran.
G. Tube en U contenant de la pierre ponce mélangée d'anhydride phosphorique.
H. Tube en U contenant 2/3 de potasse granulée, légèrement humectée et 1/3 de pierre ponce mélangée d'anhydride phosphorique.
I. Tube en U contenant les mêmes réactifs que H.
J. Tube de Cloez vide, destiné à recevoir le liquide de K en cas de retour.
K. Tube de Cloez contenant SO^4H^2 ayant bouilli, destiné à empêcher l'humidité de revenir vers H et I.
L. Flacon absorbeur de 5 litres (hauteur de chute 1 mètre).

à l'eau ammoniacale pour éliminer l'excès d'argent ; faire passer le sulfure d'argent sur le filtre, calciner et peser.

Ag obtenu $\times$ 0,1481 = soufre contenu dans la prise d'essai.

Dosage du carbone. — L'appareil dont nous nous servons est celui que nous avons déjà décrit, à propos de l'analyse du nickel

industriel, dans les *Annales de chimie analytique* du 15 octobre 1913, t. 18, page 377. Nous avons remplacé la chaux sodée des tubes H et I par de la potasse granulée et légèrement humectée, qui absorbe CO^2 d'une façon plus régulière et en plus grande quantité (voir fig. 5 ci-contre).

Nous rappelons les détails de l'opération : dans le ballon D introduire 5 gr. de zinc préalablement dégraissé à l'éther et séché ; fermer l'appareil ; s'assurer qu'il est bien étanche, et, au moyen de l'aspirateur, faire passer environ 4 litres d'air purifié (exempt de CO^2), pour chasser tout l'air impur ou les gaz contenus dans l'appareil ; fermer les robinets des tubes G, H, I et détacher les tubes H et I ; après un essuyage au papier Joseph, les peser, puis les remettre en place, en ayant soin de les placer dans le bon sens ; s'assurer que l'appareil est bien étanche dans toutes ses parties ; ouvrir les robinets des tubes G, H, I ; fermer le robinet D″, puis le robinet C′ ; déboucher l'appareil en D′ et introduire 40 cc. d'une solution d'acide chromique ; faire passer cet acide chromique en D en ouvrant le robinet D″, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes de solution chromique au-dessus de ce robinet ; rincer les parois de l'entonnoir avec quelques gouttes d'eau ; ouvrir de nouveau le robinet D″ pour laisser passer cette eau de lavage, en ayant soin de fermer ce robinet avant que tout le liquide soit passé ; ajouter 200 cc. de SO^4H^2 chimiquement pur au 1/2 ; les faire passer en D au moyen du robinet D″, en ayant soin de laisser l'entonnoir rempli complètement d'acide avant de boucher avec D′. Il faut éviter, pendant l'introduction de ces réactifs, que l'air non purifié rentre dans l'appareil.

Boucher en D′ : ouvrir en C′ et D″ ; faire fonctionner l'aspirateur de façon à faire passer environ 4 litres d'air en 2 heures, en s'aidant, pour le réglage, du robinet D″ ; chauffer le ballon D, tout d'abord en veilleuse, puis progressivement jusqu'à l'ébullition ; maintenir une légère ébullition. Lorsque l'attaque est terminée, chauffer encore pendant 1/4 d'heure, en maintenant toujours le contenu du ballon à une légère ébullition et en continuant l'aspiration ; éteindre le brûleur qui chauffe D, puis continuer à faire passer l'air pendant 1/4 d'heure ; fermer les robinets de G, H et I ; porter à la balance les tubes H et I et les peser après un essuyage soigné au papier Joseph.

La différence entre la première et la deuxième pesée de ces tubes donne la quantité de CO^2 absorbé pour 5 gr. d'échantillon.

$$CO^2 \times 0{,}2727 = C.$$

Le tube témoin I ne doit pas varier sensiblement de poids entre les deux pesées.

Nota. — 1° Le brûleur F chauffe au rouge, pendant toute l'opération, le tube de quartz ou de silice fondue. L'oxyde de cuivre contenu dans ce tube est destiné à oxyder la petite quantité de carbone qui aurait échappé à l'action de l'acide chromique sous forme de carbure d'hydrogène.

2° Le réfrigérant doit être alimenté par l'eau froide et avec une vitesse suffisante pour que toute la vapeur d'eau soit bien condensée.

3° S'assurer, avant de commencer l'opération, que la colonne d'aspiration ne renferme pas de bulle d'air.

4° Les réactifs garnissant le tube H doivent être changés dès qu'ils laissent passer CO^2 dans le tube témoin ; on met alors l'ancien tube témoin en H, où il sert d'absorbeur ; on regarnit l'autre tube, et on le place en I.

RENSEIGNEMENTS UTILES.

Sulfate de nickel. — Nous avons indiqué ce réactif lors de l'attaque du zinc pour fer et cadmium ; il suffit de 2 à 3 gouttes de ce réactif pour aider l'acide sulfurique à dissoudre 25 à 50 gr. de zinc, même le zinc le plus pur.

Le sulfate de nickel est plus actif que SO^4Cu, parce que le nickel qui se forme au contact du zinc se redissout aussitôt dans SO^4H^2 étendu, si bien que le réactif conserve son activité jusqu'à la fin de l'attaque ; il possède aussi l'avantage de ne pas précipiter par H^2S comme le cuivre, ce qui permet la séparation du cadmium par H^2S ; il remplace avantageusement le platine, étant donné le prix élevé de ce dernier et pourrait, croyons-nous, être utilisé dans les appareils à arsenic, genre appareil de Marsh, en remplacement du $PtCl^4$.

Flacon taré à robinet de L. Bertiaux. — Il est constitué par un flacon taré en verre mince, sur le bouchon duquel est soudé un robinet ; il sert à peser dans l'air sec des oxydes très hygrométriques comme SnO^2 et Al^2O^3. Pour cela, les oxydes calcinés sont introduits encore chauds dans leur creuset, à l'intérieur du flacon taré dont le robinet est ouvert et en communication avec un tube contenant de l'anhydride phosphorique. On laisse refroidir complètement, puis on ferme le robinet et l'on pèse le flacon taré avec son contenu. Le creuset doit être pesé avant ou après (si la matière se détache bien) dans les mêmes conditions. Nous avons pu, en opérant ainsi, nous servir utilement des facteurs théoriques 0,788 pour SnO^2 et 0,53 pour Al^2O^3.

Variétés de zinc	Cu	As	Sb	Sn	Fe	Zn	Ni + Co	Pb	Cd	S	C
I. Extra pur. . . .	0.000	—	0.000	0.000	0.0004	Différence	0.000	0.135	0.058	traces	0.027
II. — —	0.000	—	0.000	0.000	0.0012	»	0.000	0.151	0.054	»	0.033
III. — —	0.000	—	0.000	0.000	0.0004	»	0.000	0.123	0.059	»	0.023
IV. A laiton.	trace	traces	0.000	0.000	0.015	»	0.000	1.608	0.335	»	0.017
V. Extra pur. . . .	0.000	traces	0.000	0.000	0.0010	»	—	0.126	0.106	traces	0.012
VI. Sardaigne. . . .	0.010	—	—	—	0.016	—	—	0.125	0.000	—	—
VII. Ordinaire. . . .	0.012	—	—	0.000	0.072	—	—	1.042	—	—	—
VIII. Extra pur. . . .	0.000	—	—	—	0.015	—	—	0.167	0.000	—	—
IX. Electro	0.000	traces	traces	—	0 038	—	—	0.149	traces	—	—
X. Electro	trace	—	—	—	0.016	—	—	0.104	traces	—	—
XI. Ordinaire. . . .	0.000	—	—	0.422	0.063	—	—	1.630	traces	—	—
XII. —	0.003	—	—	0.576	0.164	—	—	1.328	traces	—	—
Américain électro. . .	—	—	—	0.000	0.0008	—	—	0.006	»	—	—
— —	—	—	—	0.000	0.0007	—	—	0.010	»	—	—

Variétés de zinc	Pb	Sn	Fe	Cd
13. Américain extra pur . . .	0.296	0.000	0.0054	0.380
14. » » »	0.253	0.000	0.0036	0.372
15. » » »	0.064	0.000	0.0043	0.356
16. » » »	0.421	0.000	0.0054	0.271
17. V. M. B. » »	0.263	0.000	0.0028	0.095
18. V. M. B. » »	0.277	0.000	0.0028	0.075
19. V. M. B. » »	0.260	0.000	0.8038	0.119
20. V. M. A. » »	0.093	0.000	0.0028	0.136
21. Extra pur	0.201	0.000	0.0026	0.323
22. » »	0.201	0.000	0.0050	0.301
23. Américain extra pur . . .	0.088	0.000	0.0064	0.377
24. Extra pur	0.173	0.000	0.0048	0.266
25. Américain extra pur . . .	0.188	0.000	0.0024	0.016
26. » » »	0.215	0.000	0.0061	0.130
27. » » »	0.221	0.000	0.0030	0.080
28. » » »	0.388	0.000	0.0025	0.288
29. » » »	0.480	0.000	0.004	—
30. » » »	0.386	0.000	0.004	—
31. Américain ordinaire . . .	1.321	0.000	0.008	—
32. Français ordinaire	1.248	0.078	0.175	—
33. » »	1.082	0.112	0.030	—
34. » »	1.187	0.076	0.081	—
35. » »	1.137	0.066	0.100	—
36. » »	1.402	0.169	0.125	—
37. » »	1.188	0.045	0.070	—
38. A laiton	1.167	0.095	0.054	—
39. Américain ordinaire . . .	2.327	traces	0.210	—
40. » »	0.874	traces	0.210	—

Appareils à production de gaz. — Le gaz carbonique nécessaire aux dosages de l'antimoine et du soufre peut être fourni par un cylindre d'acier contenant de l'anhydride carbonique liquéfié ; si l'on n'a pas ce moyen à sa disposition, le mieux est de décomposer le marbre par HCl dilué dans un des appareils à production de gaz, à tube équilibreur de pression, de L. Bertiaux (voir fig. 6 et 7 ci-contre) (1).

On emploiera également ces appareils pour produire H^2S, surtout si l'on fait un grand usage de ce réactif.

Rampe en ébonite à robinets. — Lorsqu'on a à effectuer un très grand nombre de précipitations par H^2S, on peut se servir de la rampe en ébonite à robinets de L. Bertiaux (voir fig. 8 ci-contre) ; celle-ci peut avoir de 6 à 12 robinets, ce qui permet de suivre chacun des liquides soumis à l'action de H^2S.

Le gaz, préparé dans un appareil de L. Bertiaux, dans un endroit quelconque du laboratoire (mieux encore dans une cour), est amené par une tuyauterie de plomb à gaz jusqu'à l'endroit où il doit être utilisé ; il est lavé par passage dans 2 flacons conte-

(1) Voir *Annales de chimie analytique* de novembre 1915, t. 20, n° 11, page 239.

nant de l'eau distillée jusqu'au tiers de leur hauteur ; le gaz est alors amené dans la rampe en ébonite et arrive à chaque robinet ; après chaque robinet, il passe encore dans un flacon laveur, qui sert en même temps à régler la vitesse d'écoulement, puis il arrive au sein du liquide à traiter.

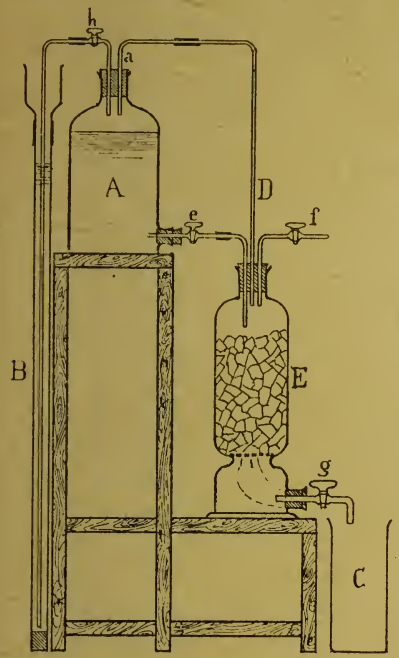


Fig. 6.

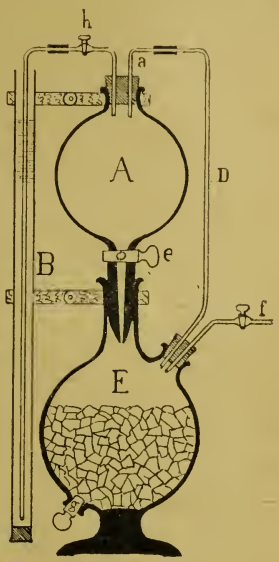


Fig. 7.

Une telle rampe à robinet peut aussi avoir son emploi pour la distribution d'autres gaz (CO^2, SO^2, etc...) ; elle peut durer de longues années.

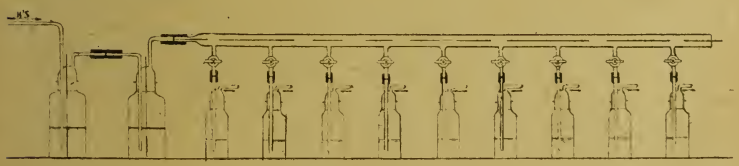


Fig. 8.

RÉACTIFS.

Nitrate de cuivre. — Dans une capsule en porcelaine de 1 litre, recouverte d'un entonnoir renversé, attaquer 100 gr. de cuivre

en gros morceaux exempt de plomb, de bismuth, d'arsenic et d'antimoine (certains cuivres électrolytiques remplissent ces conditions) par 500 cc. d'AzO^3H à 36° Bé exempt de chlore. Si les morceaux sont petits, l'acide doit être ajouté peu à peu, afin d'éviter une attaque trop vive, qui ferait perdre un peu de AzO^3H ; laisser l'attaque se faire *à froid ;* lorsque tout le cuivre est dissous, étendre à 1 litre 100 cc. de cette solution = 10 gr. de cuivre à l'état de nitrate + un excès de 12 cc. d'AzO^3H, dont nous tenons compte lors de la préparation de nos électrolytes.

Carbonate de soude. — Solution saturée à froid (41 p. 100 de sel cristallisé chimiquement pur). S'il sert au dosage de As, ce sel doit être exempt de matières réductrices.

Cyanure de potassium. — Solution à 20 p. 100 de sel à 98-99 p. 100. Lorsque cette solution est destinée à la préparation des électrolytes, elle ne doit pas donner lieu à un dépôt sur les électrodes pour les densités de courant indiquées.

Sulfate ferreux. — Pulvériser les cristaux dans un mortier de porcelaine ; il doit être exempt d'arsenic et d'antimoine.

Bicarbonate de soude. — Comme ce sel est peu soluble, nous en faisons une solution saturée en laissant un grand excès de sel en suspension. Nous agitons avant l'usage ; s'il s'agit de solution très acide à neutraliser, nous nous servons directement du sel solide chimiquement pur.

Empois d'amidon — Délayer 1 gr. d'amidon soluble dans très peu d'eau froide ; verser cette bouillie dans de l'eau bouillante ; maintenir l'ébullition pendant quelques instants, en agitant constamment, puis étendre à 100 cc. Cette solution ne se conserve généralement pas plus d'une semaine.

Solution d'iode. — Dissoudre 3 gr. 3 d'iode pur bisublimé dans 50 cc. d'une solution à 20 p. 100 d'iodure de potassium et étendre à 1 litre.

Le titre de la solution se fait au moyen de la solution d'acide arsénieux, en présence d'empois d'amidon ; 1 cc. de la solution d'iode doit correspondre à 0 gr. 001 d'arsenic. Le titre de la solution pouvant varier, il est indispensable de le vérifier de temps en temps.

Solution d'acide arsénieux. — Broyer en poudre fine de l'acide arsénieux pur, vitreux, dans une nacelle ; en peser 3 gr. 3 (ce qui correspond à 2 gr. 5 d'arsenic) ; faire passer dans une fiole jaugée de 1 litre, en rinçant la nacelle avec une solution chaude de bicarbonate de soude, et s'aidant, au besoin, du poli-

ceman ; ajouter 9 gr. de bicarbonate de soude dans la fiole jaugée, puis 500 cc. d'eau ; faire bouillir jusqu'à dissolution complète de l'acide arsénieux ; refroidir ; ajouter 2 gr. de bicarbonate de soude et compléter à 1 litre.

Le bicarbonate de soude peut être ajouté en solution saturée à froid (10 p. 100).

Solution de potasse. — Solution de potasse à la chaux du commerce, 35 gr. pour 100 cc.

Acide chromique. — Solution préparée en dissolvant, dans 100 cc. d'eau, 120 gr. d'acide chromique cristallisé chimiquement pur ; ajouter quelques gouttes de SO^4H^2 ; porter à l'ébullition pendant une ou 2 minutes et conserver dans un flacon bouché à l'émeri.

Acide chlorhydrique à 22° Bé. — Exempt d'arsenic, de chlore et d'acide sulfureux et de matières réductrices.

Acide nitrique à 36° Bé. — Exempt de chlore et de fer.

Eau régale nitrique. — Mélanger 3 parties 1/2 d'AzO^3H à 36° Bé avec 1 partie d'HCl à 21°5 Bé.

Nitrate de cuivre. — Solution titrée contenant 0 gr. 0001 de cuivre par cc.

Sulfate de nickel. — Solution à 50 p. 100 de sel hydraté.

Bromate de potasse. — Peser très exactement 0 gr. 7427 de BrO^3K ; le faire passer dans une fiole jaugée de 1 litre ; dissoudre dans l'eau et étendre à 1 litre. 1 cc. correspond à 0..001 de As.

Hélianthine. Méthylorange ou *Orange de diméthylaniline.* — Solution à 1 p. 100 dans l'eau distillée.

Solution de soude. — Solution à 18 p. 100 de soude à l'alcool du commerce.

Si elle est utilisée pour le dosage de As, elle doit être exempte de matières réductrices.

Chlorure de zinc ($D = 2$). — Cette solution très concentrée se trouve dans le çommerce ; elle doit être exempte d'arsenic et d'antimoine.

Acide oxalique purifié. — S'emploie à l'état solide pour la distillation de l'antimoine.

Ammoniaque à 22° Bé. — Exempte de base pyridique et de matières réductrices.

Sulfhydrate de sodium. — Solution de soude caustique à l'alcool à 50 p. 100 saturée par H^2S ($D = 1,22$ à $1,225$).

Nitrate d'argent. — Solution obtenue en dissolvant 10 gr. d'argent fin dans 50 cc. d'AzO^3H à 36° Bé exempt de chlore ; lorsque la dissolution est complète, refroidir et étendre à 1 litre avec de l'eau distillée exempte de chlore.

Analyse des mélanges fulminants pour amorces renfermant du fulminate de mercure,

par MM. Paul Nicolardot et Jean Boudet.

Les composés qui se rencontrent le plus souvent dans ces mélanges, à côté du fulminate de mercure, sont : sulfure d'antimoine, nitrate de potasse, chlorate de potasse, poudre de verre.

La méthode décrite ci-dessous est fondée sur les faits suivants :

1° Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme le fulminate de mercure en un sulfure rouge de formule HgS ;

2° Le sulfure d'antimoine est dissous complètement par le sulfhydrate d'ammoniaque jaune ; il peut être reprécipité complètement à l'état de sulfure Sb^2S^3 exempt de soufre par le sulfite d'ammoniaque dans les conditions décrites plus loin.

Méthode d'analyse.

Attaque. — Prélever 0 milligr. 100 à 0 milligr. 200, qu'on place dans un petit verre cylindrique avec 10 cc. de sulfhydrate jaune d'ammoniaque ; couvrir d'un verre de montre et laisser digérer pendant 2 heures à froid, puis pendant 1 heure à 60°.

Dosage du fulminate. — Filtrer sur filtre taré et laver le sulfure formé avec un peu de sulfhydrate étendu, puis avec de l'eau froide.

Lorsque le lavage à l'eau est terminé, on éloigne la liqueur contenant l'antimoine et la potasse, et on lave le sulfure trois fois à l'alcool, puis trois fois au sulfure de carbone, enfin de nouveau à l'alcool et à l'éther ; on sèche à 100°, et l'on pèse (Ce lavage a pour but de dissoudre un peu de soufre, qui parfois se sépare du sulfhydrate chauffé). La pesée correspond au sulfure HgS + la poudre de verre, s'il y en a. Par une douce calcination, on brûle le filtre, et l'on volatilise HgS. Il reste la poudre de verre aux grains brillants caractéristiques, qu'on pèse. Par différence, on obtient le poids de HgS :

Sulfure (HgS) × 1,224 = fulminate de mercure $(CAzO)^2Hg$.

Dosage du sulfure d'antimoine. — La solution contenant Sb et K^2O, dont le volume doit être voisin de 100 cc., est additionnée de 7 gr. de cristaux de sulfite d'ammoniaque (ne laissant pas de résidu par calcination) ; agiter pour dissoudre et chauffer la liqueur, en plongeant le verre dans un bain-marie. Le sulfure d'antimoine se sépare sous la forme d'un précipité rouge foncé dense ; laisser la séparation s'effectuer complètement.

Faire bouillir pendant 10 minutes, pour rassembler le sulfure ; filtrer sur filtre taré ; laver à l'eau chaude et sécher à 100-105° ; peser Sb^2S^3, qui, lorsque les conditions de précipitation ont été bien observées, est exempt de soufre.

Comme contrôle, il est facile de redissoudre ce sulfure dans le sulfure de sodium et de le porter à l'électrolyse en présence de cyanure, selon la méthode classique.

Dosage des sels alcalins. — La liqueur qui contient la potasse est évaporée à siccité dans une capsule de porcelaine ; il se sépare du soufre, qu'on fait brûler doucement, en volatilisant en même temps les sels ammoniacaux ; reprendre par l'eau sulfurique chaude ; filtrer dans une capsule tarée et évaporer à siccité ; chasser au rouge sombre l'excès d'acide par addition d'eau ammoniacale et peser SO^4K^2. On s'assure qu'il n'y a pas de soude par le dosage de SO^4H^2.

Recherche du chlore et de l'acide nitrique. — Un essai qualitatif sur une autre prise d'essai montre quel est le sel de potasse (chlorate ou nitrate) qui existe dans le mélange fulminant.

Pour cela, épuiser à l'eau froide rapidement une partie du mélange et filtrer.

Sur une partie du liquide, rechercher l'acide nitrique par l'acide sulfurique et le sulfate ferreux. Sur l'autre partie, réduire par le sulfate ferreux le chlorate en chlorure, et, après avoir acidifié par AzO^3H, essayer au nitrate d'argent.

Remarques. — Le sulfure d'antimoine employé dans les mélanges fulminants n'est pas parfaitement pur. Ses impuretés (fer et plomb) sont transformées par le sulfure d'ammonium en sulfures insolubles et pesées avec le mercure.

Cette erreur est en général faible.

On peut la corriger facilement en volatilisant le sulfure de mercure ou en le dosant par électrolyse, s'il n'y a que du fer et du plomb. Les impuretés restent et sont pesées. Ce poids est indiqué à part.

Dans le cas où le mélange fulminant a séjourné dans des amorces de cuivre ou de laiton, il peut y avoir (si le mélange n'était pas parfaitement neutre) attaque du métal des amorces ; on retrouve alors :

1° Dans le résidu, après volatilisation du mercure, le zinc et une partie du cuivre ;

2° Dans le sulfure d'antimoine, le reste du cuivre, qui a pu être dissous par le sulfhydrate ; il suffit de calciner ce sulfure d'antimoine, de traiter le résidu de la calcination par AzO^3H et

de doser le cuivre par électrolyse. L'antimoine ne se dissout pas. Cet essai, s'il est positif, montre que le fulminate a été mal lavé.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage des chlorates et des hypochlorites. — M. E. RUPP (*Zeits. f. analyt. Chem.*, 1917, p. 580, d'après *The Analyst*, mai 1918, p. 176). — Pour doser l'hypochlorite dans une solution contenant des chlorates, on prend 10 cc. de celle-ci (contenant environ 0,5 p. 100 des deux sels), qu'on verse dans une fiole de 1 litre munie d'un bouchon; on dilue à 100 cc., puis on ajoute 2 gr. de KI, et le mélange est légèrement acidifié avec l'acide acétique; au bout de 5 minutes environ, l'hypochlorite met en liberté de l'iode, qu'on titre à l'aide d'une solution d'hyposulfite de soude N/10.

Une autre portion de 10 cc. de la solution primitive est versée dans une fiole de 1 litre, bouchée et traitée par 1 gr. de KI et 30 cc. d'HCl concentré; au bout de 5 minutes, on ajoute 150 cc. d'une solution de KI à 1 p. 100; on agite le mélange, puis on titre avec l'hyposulfite.

La différence entre les deux titrages donne la proportion de chlorate présente. H. C.

Dosage des iodates en présence des bromates. — M. E. RUPP (*Zeitsch. analyt. Chem.*, 1918, 57, p. 19, d'après *The Analyst*, mai 1918, p. 176). — Les iodates ne sont pas attaqués par HCl dilué, mais les bromates sont graduellement décomposés avec formation d'acide bromhydrique et d'acide hypochloreux. Une portion aliquote de la solution contenant les deux sels est diluée avec de l'eau à 50 cc.; on ajoute 20 cc. d'HCl à 12,5 p. 100 et, au bout d'une heure, le mélange est additionné de 25 cc. d'une solution d'eau oxygénée à 3 p. 100 et de 15 cc. d'une solution de lessive de soude; on fait bouillir pendant 10 minutes; on laisse refroidir; on ajoute KI et SO^4H^2, et l'iode mis en liberté par l'iodate est déterminé avec la solution d'hyposulfite de soude.

L'iodate et le bromate sont estimés ensemble en traitant par KI et SO^4H^2 une autre portion aliquote de la solution primitive et titrant l'iode mis en liberté.

La différence entre les deux titrages correspond à la proportion de bromate présente. H. C.

Séparation du phosphore d'avec le vanadium. — M. A. KROPF (*Chem. Zeit.*, 1917, 41, p. 877 et 890, d'après *The Analyst*, mai 1918, p. 179). — La méthode proposée par

l'auteur est basée sur la réduction de l'acide vanadique au moyen de l'acide citrique à l'état d'un composé vanadylique, lequel n'est pas précipité par le réactif molybdique.

Dans le cas d'un alliage, on dissout 1 gr. de celui-ci dans l'eau régale ; on évapore la solution à siccité ; le résidu, légèrement chauffé, est, après refroidissement, traité par 20 cc. d'HCl chaud (D = 1.12) ; on dilue à 60 cc., et l'on sépare la silice par filtration. Au filtrat on ajoute 15 cc. de solution de citrate d'ammoniaque (200 gr. d'acide citrique neutralisé par l'ammoniaque et dilués à 1 litre) ; on porte le mélange à l'ébullition pendant 3 minutes, puis on ajoute 30 cc. d'une solution de molybdate d'ammoniaque (1) à 40 p. 100 et de 10 cc. d'AzO^3H, et l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Lorsqu'on opère sur des minerais, il est nécessaire de faire une fusion avec les carbonates de potassium et de sodium, ou bien avec le carbonate de potassium et le nitrate de potassium ; la masse fondue, après refroidissement, est extraite par l'eau ; la solution filtrée est ensuite traitée comme ci-dessus. S'il existe de l'arsenic, on peut les séparer à l'aide de l'hydrogène sulfuré.

H. C.

Dosage de l'alcool. — MM. C.-J. HAINES et J.-W. MARDEN (*J. Ind. and. Eng. Chem.*, 1917, p. 1126, d'après *The Analyst*, mars 1918, p. 93). — Le dosage de l'alcool sans distillation est une modification de la méthode de Frary, qui est basée sur le fait que l'alcool est complètement séparé d'une solution aqueuse par l'addition de fluorure de potassium ou de carbonate de potasse. Le volume de l'alcool ainsi séparé est lu dans des tubes gradués avec précision. L'opération est faite dans des tubes centrifuges de 15 cc. de capacité, divisés en dixièmes de cc. et soigneusement calibrés de façon que la lecture puisse être estimée à 0 cc. 01 près. Lorsque la concentration de l'alcool est inférieure à 50 p. 100, on prend 10 cc. du liquide, mais, dans le cas de solutions plus concentrées, 5 cc. de solution sont suffisantes, et l'on étend ceux-ci à 10 cc. dans le tube même ; la mesure est faite à 15°6. On ajoute du fluorure de potassium bien sec jusqu'à ce que le volume du liquide dans le tube atteigne 13 cc. ; dans ces conditions, on a ajouté suffisamment du sel potassique pour que la solution en soit saturée. Un petit cristal de vert malachite est ajouté à la couche alcoolique qui s'est séparée, laquelle se colore, tandis que la couche aqueuse et saline reste incolore. Le tube est fermé avec un bouchon bien ajusté et solidement fixé, puis fortement agité pendant deux minutes. Lorsque le fluorure de potas-

(1) Le texte porte : solution de nitrate d'ammoniaque ; c'est évidemment « molybdate d'ammoniaque » qu'il faut lire (*note du traducteur*).

sium est bien sec, la solution s'échauffe, mais elle redevient froide lorsqu'on la centrifuge pendant 2 ou 3 minutes. L'alcool se sépare en donnant une couche dont le volume est facilement lu ; à la température ordinaire, 1 cc. d'alcool varie d'environ de 0,001 cc. pour 1° centigrade, et le volume doit être corrigé à 15°6. Comme le fluorure de potassium ne sépare pas les dernières traces d'alcool, on doit ajouter 0 cc. 15 au volume lu. Lorsqu'un précipité se forme dans la solution par l'addition du fluorure, la solution doit être distillée et dosée après distillation ; le whisky cependant peut être analysé sans distillation préalable, mais après clarification avec de l'alumine. Si la lecture de la couche alcoolique est faite avec soin, la méthode peut donner une exactitude variant de 0,4 p. 100 en plus ou en moins et peut être employée directement pour l'analyse de la teinture d'iode ou d'autres teintures, mais elle n'est pas applicable en présence d'autres dissolvants organiques tels que les essences, l'acétone, etc. H. C.

Précipitant pour les sucres, les amidons, les gommes, les protéines et les acides organiques. — M. W. SCHULTZE *(Chem. Zeit.*, 1917, p. 822, d'après *The Analyst*, mars 1918, p. 90). — La solution d'acétate de plomb ammoniacal précipite de leur solution aqueuse le sucre de canne, le sucre interverti, le glucose, le lactose, les dextrines et l'amidon ; ce réactif précipite aussi la gomme arabique, la gomme adragante, les protéines, la pepsine, le phénol, l'acide benzoïque, l'acide salicylique et l'acide picrique. L'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide malique, le tannin, l'acide gallique, l'acide pyrogallique et l'acide succinique sont, au contraire, précipités par l'acétate de plomb sans addition d'ammoniaque. Une partie de gomme arabique ou de phénol dans 20.000 parties d'eau donne un trouble ou un précipité avec le réactif ammoniacal ; dans le cas des sucres, la solution doit être légèrement plus concentrée (environ 1 partie dans 10.000). Le précipité obtenu peut être recueilli sur filtre, lavé avec AzH^3 diluée et séché à 100° ; on le pèse ensuite ou bien le précipité une fois sec peut aussi être calciné, et l'on pèse alors le résidu d'oxyde de plomb. La proportion de substance présente peut être obtenue en multipliant le poids du précipité ou celui de l'oxyde de plomb par les facteurs suivants :

	Sucre de canne	Gomme arabique	Phénol
Poids du précipité multiplié par .	0,1727	0,2564	0,2636
Poids de PbO multiplié par. . .	0,2386	0,3703	0,3125

Le réactif est préparé en mélangeant 100 cc. d'une solution d'acétate de plomb saturée à froid avec 26 cc. d'eau et 8 cc. d'ammoniaque (D = 0,910). Comme ce réactif absorbe rapidement CO^2 de l'air, il est nécessaire de le préparer au moment de l'emploi.

La glycérine n'est pas précipitée par ce réactif; aussi peut-on doser les sucres dans les vins, etc. Les sucres sont jusqu'à un certain point précipités de leur solution neutre par l'acétate de plomb basique, c'est pourquoi lorsqu'on veut clarifier une solution de sucre avec le précédent réactif, une petite quantité d'acide acétique doit être ajoutée à la solution si celle-ci n'est pas déjà acide. H. C.

Essai du benzoate de soude. — M. Carl E. SMITH (*American Journal of pharmacy*, 1917, p. 576). — Des quantités importantes d'acide benzoïque contenant des proportions notables d'acide chlorobenzoïque et d'autres impuretés ne pouvant être vendues aux Etats-Unis, parce que cet acide ne correspond pas aux caractères indiqués dans la Pharmacopée, ont été employées à la préparation du benzoate de soude. Celui-ci, quoique retenant toutes les impuretés de l'acide employé, répondrait néanmoins aux exigences de la Pharmacopée, parce que l'essai que celle-ci indique est insuffisant. Il est nécessaire de séparer l'acide benzoïque de sa combinaison et de le soumettre au même essai que l'acide pur. De plus, la quantité d'eau contenue est à déterminer, parce que, si le benzoate de soude ne doit avoir que 4 p. 100 d'eau d'après la Pharmacopée britannique de 1914, la Pharmacopée française en admet 11,66 p. 100, quantité qui est celle contenue dans le sel normal. L. P.

BIBLIOGRAPHIE

Le Goudron et ses dérivés; extraction, distillation, analyse, par le Docteur G. Malatesta. Traduit de l'italien par J.-A. Montpellier, ingénieur-chimiste. — In-8° de xvi-464 pages, avec 180 figures. (H. Dunod et E. Pinat, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e^). — Prix broché (majoration comprise) 33 francs.

Cet ouvrage constitue la monographie la plus complète publiée sur la question du goudron et de ses dérivés.

M. Malatesta, après un historique de l'industrie du goudron, étudie longuement le goudron obtenu dans la fabrication du gaz d'éclairage, puis celui provenant de la fabrication du coke métallurgique. Dans un chapitre spécial, il décrit les composés dérivés du goudron (hydrocarbures divers).

Un autre chapitre est consacré à la distillation du goudron ; puis l'auteur étudie successivement les huiles légères, les huiles moyennes, l'huile lourde, l'huile d'anthracène, le brai, les asphaltes et bitumes. Il passe ensuite à l'exposé de la distillation du goudron de lignite et du goudron de bois.

La partie analytique, qui termine l'ouvrage, passe successivement en revue les hydrocarbures de la série du benzène contenus dans le gaz, le dosage de la naphtaline contenue dans le gaz d'éclairage épuré,

les analyses du goudron, les huiles légères, les phénols, les bases pyridiques, l'huile moyenne, la naphtaline, l'huile lourde, l'anthracène, la recherche et le dosage des impuretés de l'anthracène commercial, le brai et les asphaltes, la détermination du bitume d'après son extraction, la différenciation du brai et des asphaltes.

Ce remarquable travail, dont la traduction française s'imposait, sera certainement très apprécié des techniciens, auxquels il servira de guide précieux.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Laboratoire d'études et d'enseignement supérieur de la chimie pure et appliquée de Rouen. — La *Société industrielle de Rouen* et sa filiale, la *Société normande d'études pour le développement de l'industrie des matières colorantes, des produits chimiques et pharmaceutiques*, ont fondé dans cette ville un établissement destiné à l'enseignement supérieur de la chimie et des sciences connexes.

En raison du rôle prépondérant qui reviendra à la science dans l'évolution industrielle de l'avenir, les deux groupements rouennais ont estimé, avec juste raison, qu'il y avait urgence absolue à mettre à la disposition des chefs d'industrie des techniciens dont la formation scientifique fût aussi complète que possible. C'est pourquoi, sans se laisser arrêter par les difficultés du moment, ils ont créé un laboratoire d'études qui fonctionne régulièrement depuis le 15 novembre 1917.

Cette initiative répondait, d'ailleurs, aux aspirations des milieux industriels de la région normande. On sait que celle-ci est puissamment outillée pour la fabrication des gros produits chimiques ; que la consommation des matières colorantes, des produits de blanchîment et d'apprêt y est considérable, du fait de la teinture et de l'impression, que la métallurgie y prend une vigoureuse extension. Aussi, ces diverses branches sont-elles, dans le laboratoire, l'objet d'enseignements spécialisés.

Le but des fondateurs n'est pas seulement de préparer des jeunes gens aptes à diriger, en chefs avertis, une industrie donnée, mais aussi de développer chez eux la faculté créatrice que procure l'étude approfondie des méthodes synthétiques de la chimie moderne. C'est pourquoi, à un enseignement pratique très complet, se superpose un enseignement théorique d'un caractère élevé.

Les organisateurs ont estimé en outre que l'ingénieur-chimiste destiné à évoluer dans les milieux industriels les plus divers devait posséder une documentation suffisante sur certaines branches connexes, telles que : l'électrotechnique, la législation industrielle, le chauffage des générateurs, le fonctionnement des moteurs, le dessin, etc.

En résumé, fortes études théoriques, grande pratique du laboratoire, spécialisation, avec la sanction d'un diplôme d'ingénieur-chimiste, telles sont les caractéristiques de la fondation nouvelle.

Pour tous renseignements, s'adresser au secrétariat général de la Société industrielle, 2, rue Ampère à Rouen.

Réglementation de la vente des laits condensés. — Par décret du 21 mai 1918, publié au *Journal officiel* du 23 mai 1918, la vente des laits condensés est soumise à la réglementation suivante :

Article premier. — Tout récipient contenant du lait condensé mis en vente ou vendu doit être revêtu d'une étiquette rédigée en langue française et indiquant nettement : la nature du produit sous forme des mentions ci après : *lait condensé*, *lait condensé sucré*, *lait écrémé condensé*, *lait écrémé sucré condensé ;* la quantité exprimée en grammes, poids net ; le degré de concentration sous la forme suivante : *en ajoutant au contenu de cette boite... d'eau bouillie, on obtient... litres de lait normal*, ou *de lait normal sucré à... gr. par litre*, ou *de lait écrémé*, ou *de lait écrémé sucré à... gr. par litre.*

La date de la fabrication doit être indiquée par le millésime de l'année et le nom du mois pendant lequel le remplissage de la boîte a été effectué. L'origine de la fabrication doit être indiquée par la raison sociale du fabricant et le lieu de la fabrication.

Art. 2. — Lorsqu'il s'agit de laits condensés, écrémés, sucrés ou non, l'étiquette doit porter, outre les indications énumérées à l'article premier, la mention : *A ne pas donner aux jeunes enfants ou aux malades ;* cette mention doit être inscrite en caractères très apparents. Aucune autre inscription ne doit figurer sur ladite étiquette.

Art. 3. — Il est interdit de détenir en vue de la vente, de mettre en vente ou de vendre des laits condensés ayant plus d'un an de date de fabrication.

Art. 4. — Un délai de quatre mois, à dater de la publication du présent décret, est accordé aux intéressés pour se conformer aux dispositions dudit décret en ce qui concerne les produits fabriqués antérieurement.

Art. 5. — Toutes infractions aux dispositions du présent décret sont passibles des peines édictées par la loi du 10 février 1918.

Office des produits chimiques et pharmaceutiques. — Par arrêté en date du 14 juin 1917, M. Béhal, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris, membre de l'Académie de médecine, directeur de l'Office des produits chimiques et pharmaceutiques, membre du Comité de direction de cet Office, est nommé vice-président de ce Comité, en remplacement de M. le sénateur Astier, décédé.

M. Bolley, Conseiller d'Etat, directeur général des douanes, est nommé membre du Comité de direction de l'Office des produits chimiques et pharmaceutiques.

M. Henri Dalby, industriel, est nommé secrétaire de ce Comité.

Par décret en date du même jour, M. Fleurent, professeur au Conservatoire des arts et métiers, est nommé directeur de l'Office des produits chimiques et pharmaceutiques, en remplacement de M Béhal, nommé vice-président du Comité de direction dudit Office.

Le siège dudit Office ne se trouve plus à l'Ecole de pharmacie ; il est actuellement à la rue Saint-Romain, n° 4.

Augmentation temporaire de la taxe perçue pour les essais pratiqués dans le laboratoire du Conservatoire des arts et métiers. — A titre temporaire, et en vertu d'un arrêté du ministre du commerce, de l'industrie, des postes, des télégraphes et de la marine marchande en date du 16 août 1918, le taux des taxes d'essais industriels perçues par le laboratoire d'essais du Conservatoire national des arts et métiers est relevé de 50 0/0.

Concours pour l'emploi d'agent technique du Service des poudres. — Un concours pour l'emploi d'agent technique militaire de 3e classe des poudres sera ouvert le 4 novembre 1918.

L'examen écrit et l'examen oral seront passés à Paris.

Conformément aux dispositions du paragraphe 3 de l'article 16 de la loi du 25 mars 1914, sont admis à prendre part à ce concours les anciens élèves de l'Ecole polytechnique, de l'Ecole centrale des arts et manufactures, des Ecoles d'arts et métiers ou des Ecoles de chimie industrielle ci-après désignées (Ecole de physique et de chimie de la Ville de Paris, Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris, Institut de chimie appliquée de Toulouse, Ecole de chimie industrielle de Lyon, Institut de chimie de Lille, Institut chimique de la Faculté des sciences de Montpellier, Ecole de chimie appliquée de Bordeaux, Ecole de chimie appliquée de Nancy).

Pour être admis au concours, les candidats doivent être Français, avoir satisfait aux obligations militaires et pouvoir compter 30 ans de services militaires à 58 ans d'âge. Ils doivent, en outre, présenter toutes les garanties d'aptitude physique nécessaires.

Les demandes d'admission au concours doivent être adressées à l'Inspection générale des poudres, 12, Quai Henri IV, à Paris, accompagnées des pièces ci-après : acte de naissance du candidat ; extrait de son casier judiciaire ; état signalétique et des services ; diplômes que possèdent les candidats et notamment ceux justifiant qu'ils sont anciens élèves des Ecoles sus-visées.

Les candidats admis à concourir seront prévenus par l'Inspection générale des poudres, qui leur indiquera la date et le lieu du concours.

La clôture de l'inscription des candidats est fixée au 25 septembre 1918.

Le programme des connaissances exigées (arrêté du 8 juin 1914) a été publié au *Journal Officiel* du 18 juin 1914 et au *Bulletin Officiel* du Ministère de la guerre (année 1914, n° 24).

Une notice donnant les traitements des agents techniques des poudres sera envoyée aux candidats, sur leur demande, par l'Inspection générale des poudres, 12, Quai Henri IV, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Avis à nos Abonnés

A partir du 1er janvier 1919, les **Anales de chimie analytique** *deviendront l'organe de la Société des chimistes français, mais nous en restons le directeur et le propriétaire. Cette circonstance nous a déterminé à apporter dès maintenant à ce recueil quelques changements que nous avions projeté de réaliser au moment où la guerre a éclaté. Le format sera légèrement augmenté ; le journal paraîtra sur papier in-8° raisin avec un minimum de 32 pages. Cette réforme, que nous considérons comme une amélioration, puisque le texte sera plus abondant, nous oblige à augmenter le prix de l'abonnement. Cette augmentation s'impose d'autant plus que la hausse toujours croissante du papier et des salaires du personnel des imprimeries constitue pour tous les propriétaires de journaux une dépense supplémentaire considérable. Nous devons ajouter que, pour tous les journaux, il y a depuis quatre ans un fléchissement des recettes résultant en premier lieu de la diminution des abonnés français, dont un certain nombre sont mobilisés, et surtout de la diminution des abonnés étrangers, obligés de subir, principalement dans certains pays, des pertes au change très sensibles.*

A partir du premier janvier 1919, le prix de l'abonnement sera donc porté à 15 francs pour la France et à 18 francs pour l'Etranger.

C. Crinon.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage des carbonates et des bicarbonates alcalins, à froid, en présence du tournesol et de la phénolphtaléine. Analyse d'un mélange de sels carbonatés,

Par M. W. Mestrezat.

Le dosage alcalimétrique des carbonates et des bicarbonates alcalins par le tournesol ou la phénolphtaléine n'est pas pratiqué à froid, en raison du virage progressif que fournit le tournesol en présence de l'acide carbonique et de l'imprécision apparente du point de saturation qu'on obtient avec la phénolphtaléine dans les mêmes conditions.

Un dosage susceptible d'être exécuté à la température ordinaire serait cependant intéressant dans le cas d'un milieu altérable (1) ;

(1) Tels sont les milieux à acides dissociables, les milieux organiques, *les liquides physiologiques*, etc.

de plus, la manière différente dont se comporte le tournesol et la phénolphtaléine, dans ces circonstances, renseignerait sur la nature des sels examinés.

J'ai repris la question, et je me suis aperçu que les anomalies relevées tenaient entièrement à des détails de technique. On peut, dès lors, en modifiant légèrement les conditions opératoires : 1° rendre toute la rigueur désirable aux déterminations faites à froid ; 2° connaître la composition du milieu essayé, en alcalis libres, en carbonates et en bicarbonates alcalins, cela en associant convenablement les renseignements fournis par les indicateurs ci-dessus.

Virage de la phénolphtaléine. — Si l'on verse sans précautions spéciales une liqueur acide dans une solution concentrée de carbonate de soude additionnée de phénolphtaléine, le nombre de cc. nécessaires au virage est supérieur à celui que prévoit la théorie (pour une décoloration au terme bicarbonate). Voici, par exemple, quelques déterminations faites sur une solution étalon N/5 de carbonate de soude et avec une liqueur de SO^4H^2 N/10 :

cc. de CO^3Na^2 N/5 mis en jeu . .	2 cc.00	5 cc.00	10 cc.00	20 cc.00
cc. de SO^4H^2 N/10 nécessaires à la neutralisation en présence de la phénolphtaléine, à froid	2 cc.35	5 cc.45	10 cc.60	20 cc 70

Les surcharges obtenues sont loin d'être négligeables ; elles seraient un obstacle à l'emploi de la phénolphtaléine à froid ; mais l'étude du phénomène montre qu'elles proviennent d'une perte d'acide carbonique en milieu trop concentré et qu'elles disparaissent complètement par une dilution suffisante de la prise d'essai. Le tableau suivant ne laisse aucun doute à cet égard :

Ces chiffres montrent que, dans les deux cas envisagés, la correction est parfaite pour une dilution du CO^3Na^2 égale ou supérieure à 0,07 p. 100.

On peut donc, au point de vue pratique, tirer de ces données la règle suivante : *le titrage à froid des carbonates alcalins en présence de la phénolphtaléine se fait avec toute la rigueur habituelle des dosages alcalimétriques, le virage de l'indicateur se produisant au terme bicarbonate, si l'on dilue suffisamment la prise d'essai par de l'eau bouillie, de façon à amener la proportion des carbonates alcalins à un taux inférieur à 0,07 p. 100 (en CO^3Na^2).*

Dosages faits, à froid, sur 2 cc. de liqueur N/5 de CO^3Na^2							
Volume d'eau bouillie ajoutée à l'essai	0 cc.	10 cc.	20 cc.	30 cc.	cc. 40	80 cc.	170 cc.
SO^4H^2 N/10 nécessaire au virage de la phénolphtaléine.	cc. 2,60	cc. 2,20	cc. 2,12	cc. 2,01	cc. 2,03	cc. 2,00	cc. 2,00

Dosages faits, à froid, sur 10 cc. 00 de liqueur N/5 de CO^3Na^2.							
Volume d'eau bouillie ajoutée à l'essai	0 cc.	30 cc.	80 cc.	160cc.	200cc.	300cc.	—
SO^4H^2 N/10 nécessaire au virage de la phénolphtaléine.	cc. 11,15	cc. 10,35	cc. 10,12	cc. 10,01	cc. 10,00	cc. 10,00	—

Virage du tournesol. — La teinture de tournesol donne, en présence de l'acide carbonique (alcalis carbonatés : carbonates, bicarbonates), un virage progressif. On obtient cependant des indications comparables à celles que fournit l'ébullition en procédant comme suit : Lorsque l'addition d'acide N/10 au liquide alcalin additionné de teinture de tournesol sensibilisée (1) commence à produire un virage, on fait, avant chaque nouvelle affusion d'acide, deux parts du liquide en expérience. L'une d'elles seule reçoit l'acide et l'autre sert de témoin. Les deux ou trois dixièmes de cc. N/10 versés n'amènent, dans ces conditions, de modification de coloration (en accentuant celle-ci vers le rouge vif, au détriment du bleu) qu'autant que la saturation de l'alcalinité présente ne se trouve pas déjà réalisée. Les deux échantillons en expérience sont comparés sur fond blanc, à la lumière modérée du jour et suivant leur plus grande épaisseur. Dans ces conditions, les moindres différences de coloration apparaissent et *sont d'autant plus faciles à saisir que le terme de la réaction est plus voisin.*

Si l'acide versé amène un changement de teinte, l'opération doit être continuée. A cet effet, on verse le contenu de l'un des verres dans l'autre, pour homogénéiser l'ensemble, puis on répartit à nouveau la prise d'essai en deux portions, sur lesquel-

(1) La teinture de tournesol sensibilisée est employée à raison de 1 ou 2 cc. par prise d'essai.

les on procède comme ci-dessus. Dès qu'une addition d'acide ne provoque plus aucune modification, c'est que la saturation au terme SO^4Na^2 a été réalisée par la précédente affusion. Le volume d'acide correspondant à cette dernière est le volume cherché.

L'opération ainsi conduite est à peine plus longue qu'un titrage ordinaire ; la fin du virage est nette, et les chiffres fournis ne sont pas inférieurs en précision à ceux qu'on obtient à l'ébullition, ainsi qu'il ressort du tableau ci-après :

	cc. N/10 mis en jeu : (la solution sodique a été vérifiée exacte à l'ébullition)	Titrages faits à froid
Titrage d'une solution étalon de CO^3Na^2 par une liqueur de SO^4H^2 N/10 . .	4 cc.00	4 cc.03
	8 cc.00	8 cc.00
	20 cc.00	20 cc.05

L'usage des deux verres permet, on le voit, un titrage à froid, en présence de la teinture de tournesol sensibilisée, de l'alcalinité totale des carbonates et des bicarbonates alcalins, cela, dans des conditions d'exactitude comparables à celles que réalise l'ébullition.

Analyse d'un mélange d'alcalis libres et de carbonates alcalins, ou de carbonates et de bicarbonates. — Les remarques précédentes, relatives à l'emploi de la phénolphtaléine et du tournesol à froid, permettent, par deux opérations faites sur des prises différentes : 1° en présence de la phénolphtaléine, 2° de la teinture de tournesol, de déterminer, dans un mélange : *a*) les alcalis libres, *b*) les carbonates alcalins, *c*) les bicarbonates (ces derniers n'existant qu'en l'absence d'alcalis libres).

Le tournesol, à froid, dose, en effet : *les alcalis libres + la totalité de l'alcalinité des carbonates + celle des bicarbonates.* La phénolphtaléine ne renseigne, dans les mêmes conditions, *que sur l'alcalinité des alcalis libres et sur la moitié seulement de l'alcalinité des carbonates alcalins.* Les bicarbonates ne figurent pas dans les chiffres obtenus, le virage se faisant à la demi-saturation de l'acide carbonique.

En désignant par : *cc. phénolphtaléine*, le nombre de cc. lus à la burette dans le titrage en présence de la phénolphtaléine, et par *cc. tournesol* celui fourni lors de l'emploi du tournesol, l'une des quatre éventualités suivantes est toujours réalisée :

1°. *cc. phénolphtaléine = cc. tournesol.*

Le milieu ne renferme que des alcalis libres. Leur poids, en soude, pour la prise d'essai, est obtenu en multipliant par 0 gr. 004 le nombre de cc. trouvé avec l'un ou l'autre indicateur.

2°. *cc. phénolphtaléine* > [*cc. tournesol — cc. phénolphtaléine*].

Le liquide analysé renferme des alcalis libres et des carbonates alcalins. Les carbonates sont représentés, pour la prise d'essai, par un nombre de cc. égal au double de la différence des lectures faites dans les deux opérations en présence du tournesol et de la phénolphtaléine ; leurs poids, en CO^3Na^2, est égal à : 2 [*cc. tournesol — cc. phénolphtaléine*] × 0 gr. 0053. Les alcalis libres sont représentés par la différence : [*cc. tournesol — cc. différentiels* × 2] × 0 gr. 004.

3°. *cc. phénolphtaléine* = [*cc. tournesol — cc. phénolphtaléine*].

Le milieu ne renferme que des carbonates alcalins. Leur poids, en CO^3Na^2, pour l'essai, est représenté par le double de la différence des deux lectures multiplié par 0 gr. 0053.

4°. *cc. phénolphtaléine* < [*cc. tournesol — cc. phénolphtaléine*].

Le liquide renferme des carbonates et des bicarbonates. On obtient les carbonates en multipliant par 0 gr. 0053 le double du nombre de cc. trouvé en présence de la phénolphtaléine. Les bicarbonates sont donnés en multipliant par 0 gr. 0084 la différence [*cc. tournesol — 2 cc. phénolphtaléine*].

EXEMPLE. — 10 cc. d'une solution S sont neutralisés par 6 cc. 2 d'une solution N/10 d'acide en présence de la phénolphtaléine et par 17 cc. de la même solution en présence du tournesol.

La différence [*cc. tournesol — cc. phénolphtaléine*] 17,00 — 6,20 = 10 cc. 80 étant supérieure au nombre de cc. donné par la phénolphtaléine, nous nous trouvons dans l'éventualité n° 4 ; le milieu renferme des carbonates et des bicarbonates.

L'alcalinité totale correspondant aux carbonates sera de : 6,20 × 2 = 12,40 cc., ce qui donne en CO^3Na^2 :

12,4 × 0 gr. 0053 = 0 gr. 0657 pour la prise d'essai.

L'alcalinité correspondant aux bicarbonates sera égale à 17,00 — 12,40 = 4,60 cc. N/10, soit, pour la prise d'essai, en CO^3HNa : 4,60 × 0 gr. 0084 = 0 gr. 0386.

La solution S renfermera par litre : 6 gr. 57 de carbonates exprimés en CO^3Na^2 et 8 gr. 40 de bicarbonates en CO^3HNa.

Cette méthode d'analyse, applicable dans les différents cas où peuvent se rencontrer des alcalis et des carbonates alcalins ou un mélange de carbonates et de bicarbonates, a été utilisée avec avantage, après blocage du chlore, dans l'étude des solutions

alcalines hypochloritées employées en chirurgie (1). J'en ai, dans ce cas, vérifié les indications par le contrôle d'une méthode gazométrique qui donne la totalité de l'acide carbonique du mélange (2).

Recherche et dosage du mercure libre dans le fulminate de mercure,

Par MM. Paul Nicolardot et Jean Boudet.

La présence du mercure métallique dans le fulminate a été signalée par MM. Berthelot et Vieille dans leur travail sur ce composé (*Ann. de chim. et de phys.* (5), t. 21, p. 564). Ces savants avaient, par l'analyse élémentaire, trouvé que le fulminate qu'ils étudiaient contenait une teneur en mercure supérieure à celle qu'indique la formule $(CAzO)^2Hg$, soit 71,30 au lieu de 70,40 p. 100.

Nous avons pu, par le procédé suivant, confirmer leurs travaux en mettant en évidence et en dosant ce mercure libre.

Pour cela, on traite à froid 1 gr. du fulminate à examiner par une solution de 5 gr. d'hyposulfite d'ammonium (3) dans 100 cc. d'eau. Par agitation, le fulminate se dissout très rapidement, et le mercure libre reste indissous sous forme de poudre grise ou de petits globules brillants, suivant les cas ; on filtre sur un double filtre taré, qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther. Ce double filtre est séché dans un dessiccateur contenant de la potasse en morceaux et une petite capsule pleine de mercure. Pendant cette dessiccation, le mercure en poudre prend la forme de gouttelettes brillantes. On pèse le mercure ainsi obtenu.

Application. — Nous avons appliqué ce procédé à l'examen de divers fulminates ; ceux-ci avaient été préparés par la méthode classique, en employant des proportions variables de mercure.

Voici le mode opératoire suivi :

N parties de mercure sont dissoutes dans 12 parties d'AzO^3H ordinaire ; à la solution refroidie, on ajoute 11 parties d'alcool à 85°, et l'on chauffe au bain-marie ; dès que le liquide entre en ébullition et qu'il se trouble, on le retire du feu et on le laisse

(1) W. Mestrezat, *Journal de pharmacie et de chimie* du 16 avril 1918, p. 259.

(2) W. Mestrezat, *Annales de chimie analytique* du 15 mars 1918, p. 45.

(3) Dans cette méthode, comme dans la précédente, nous nous sommes efforcés d'employer comme réactifs des sels n'apportant aucun résidu fixe et dont la pureté est vérifiée, par suite, à l'aide d'une simple calcination.

refroidir ; on décante ; on lave à l'eau, et l'on sèche doucement à 80°.

Voici les résultats obtenus pour des valeurs différentes de N :

Numéro de l'échantillon	N	Hg libre	Couleur d'après le Code des couleurs (1)
1	1,0	0,15 p. 0/0	128 D
2	1,5	1,4 —	128 D
3	2,0	2,2 —	128 C
4	2,0	2,0 —	128 D

La valeur N = 1 correspond à la quantité de mercure employée dans la méthode classique. On voit, d'après ce tableau, que la teneur en mercure libre est très faible pour N = 1 et qu'elle augmente en même temps que l'excès de mercure employé ; mais elle reste assez faible, même pour une quantité de mercure double de celle qui est nécessaire.

Il n'y a par suite aucune corrélation entre la couleur du fulminate et sa teneur en mercure libre.

Tous les fulminates que nous avons examinés avaient une couleur orangé très claire et le n° 3 (teinte 128 C), le plus riche en mercure, était cependant un peu plus clair que les autres.

Dosage de la caféine dans les cafés,

par E. Vautier (2).

Ayant entrepris de déterminer la teneur en caféine dans des cafés dits *sans caféine*, nous nous sommes heurté à une grande difficulté provenant du manque actuel presque absolu de chloroforme. Il nous a donc paru qu'il serait utile de posséder un procédé permettant d'opérer sans chloroforme. Les méthodes les plus couramment employées sont toutes basées sur le principe de la dissolution de la caféine, laquelle est très soluble dans le chloroforme (de même que dans le tétrachlorure de carbone, d'après Lendrich et Nottbohm), puis de la séparation de cet alcaloïde d'avec les graisses et huiles.

Rappelons rapidement ces procédés :

D'après Keller-Siedler (méthode qui figurait dans la deuxième édition française du Manuel suisse des denrées alimentaires,

(1) Ce code qui a été établi par MM. Valette et Klinksieck et dont l'emploi, s'il était généralisé, éviterait bien des confusions, est en usage depuis 1913 au Laboratoire de chimie de la section technique de l'artillerie.

(2) Travail exécuté au laboratoire de M. F. Schaffer, chef du Service suisse de l'hygiène publique.

p. 164), on dégraisse d'abord le café avec un peu d'éther de pétrole, puis, après l'avoir humecté avec un peu d'ammoniaque, on le traite par le chloroforme avec lequel on l'agite ; après distillation du dissolvant et épuration par l'eau chaude, on pèse finalement la caféine. Le produit ainsi obtenu (caféine brute) contenant toujours diverses impuretés, il est recommandé de procéder au dosage de l'azote, puis de calculer la caféine.

Lendrich-Nottbohm (1) opèrent comme suit : 20 gr. de café finement moulu et passé au tamis sont placés dans un récipient avec 10 cc. d'eau et extraits par le tétrachlorure de carbone pendant 3 heures ; après distillation du dissolvant, la caféine est séparée par l'eau, puis les impuretés sont oxydées au moyen d'une solution de permanganate de potassium à 1 p. 100 ; après un quart d'heure d'action, le manganèse est précipité sous forme de bioxyde par une solution à 3 p. 100 d'eau oxygénée contenant 1 p. 100 d'acide acétique ; on filtre ; on lave à chaud, et, après dessiccation à 100°, on pèse la caféine.

Philippe, dans sa méthode (indiquée dans la 3e édition allemande du Manuel suisse des denrées alimentaires, p. 192), extrait aussi le café par le chloroforme, après l'avoir imbibé d'ammoniaque ; mais la principale différence de sa méthode d'avec les autres réside dans la sublimation de la caféine brute. En passant, nous dirons que nous avons trouvé que cette modification pourrait avantageusement remplacer le dosage de l'azote dans le procédé Keller ; mais, comme le remarque Philippe (2), la méthode Keller ne présente aucun avantage sur les autres ; de plus, elle est entachée de plusieurs sources d'erreurs, telle que le dégraissage par l'éther de pétrole. Dans leur travail, Lendrich-Nottbohm mentionnent plus de vingt méthodes, dont la très grande majorité est basée sur l'extraction par le chloroforme (3).

Comme nous l'avons fait remarquer au commencement de cette

(1) *Zeit. f. Inter. Nahr. und Genussmittel*, 1909, p. 241.

(2) *Trav. de chim. alim. et d'hyg.*, 1916, p. 40.

(3) Seul, en 1865, Claus extrait au moyen de l'éther les feuilles de thé enveloppées dans un linge ; il purifie ensuite avec la magnésie, puis reprend de nouveau par l'éther le résidu, mélangé à du sable ; son collaborateur Iwanow procède de même après avoir humecté les feuilles avec une solution très diluée de soude caustique. De très grandes quantités d'éther sont nécessaires à la première extraction (environ 1 litre pour 12 gr. de thé) ; du reste, cette méthode, qui est tout à fait abandonnée, ne paraît pas donner des résultats satisfaisants (Voir *Zeits. f. analyt. Chem.*, 1865, p. 205). Nous avons tenu à mentionner cette méthode, qui présente certainement un intérêt historique ; du reste, nous n'en avons eu connaissance que tout à la fin de notre travail, et nous n'avons, par conséquent, en aucune sorte été influencé par elle.

note, le chloroforme est, en plus de son prix très élevé, actuellement presque introuvable ; nous avons donc dû rechercher un dissolvant capable de retenir entièrement la caféine, sans se charger par trop des autres substances extractives ; après divers essais, entr'autres avec l'eau et avec l'alcool, etc., nous avons obtenu de très bons résultats en nous servant de l'éther, quoique la faible solubilité de la caféine dans ce dissolvant puisse le faire paraître à première vue comme non indiqué.

Voici comment nous avons opéré : 5 gr. de café très finement moulu sont introduits dans une cartouche de papier (cartouche à extraction de Schleicher et Schüll), qu'on peut très facilement remplacer par du papier à filtrer ordinaire enroulé et fermé avec de l'ouate aux deux extrémités ; on le place alors dans un extracteur de Soxhlet avec environ 5 cc. d'ammoniaque, et, après avoir ajouté l'éther, on extrait pendant 4 heures ; pour des cafés *sans caféine*, 3 heures suffisent amplement ; ce temps écoulé, on peut être certain que toute la caféine a passé dans le dissolvant ; on distille au bain-marie l'éther chargé d'ammoniaque, qui peut servir à un autre dosage, et l'on sépare la caféine des graisses en traitant le résidu par l'eau bouillante ; on filtre directement dans une capsule plate, à travers un filtre à plis mouillé ; on lave avec de l'eau très chaude jusqu'à obtention d'environ 100 à 150 cc., et l'on évapore à siccité. Par l'évaporation complète de l'eau, la plus grande partie des impuretés entraînées deviennent insolubles (il est à remarquer ici que la caféine n'est pas volatilisée avec la vapeur d'eau) ; on reprend le résidu par un peu d'eau bouillante, et l'on filtre sur un petit filtre lisse directement dans la petite capsule de verre qui servira à la sublimation, opération qu'on fera dès que le filtrat (qui, avec l'eau de lavage, est d'environ 30 à 50 cc.) aura été évaporé à siccité au bain-marie.

Le verre de montre qui a reçu la caféine sublimée est placé dans l'étuve à 100° pendant environ 20 à 30 minutes ; le produit de la sublimation n'est pas aussi sec que celui obtenu par la méthode Philippe, puisqu'on a, comme caféine brute, un produit cristallisé dans l'eau, donc hydraté et contenant encore plus ou moins d'humidité ; on pèse après refroidissement dans l'exsiccateur pendant environ 10 minutes ; on repèse le verre après en avoir éliminé la caféine : la différence indique le poids de la caféine anhydre.

Comme on peut le voir d'après les chiffres ci-dessous, nous avons obtenu, par cette méthode, des chiffres extrêmement rapprochés de ceux qui nous ont été donnés par celle de Philippe,

et l'extraction à l'éther peut tout aussi bien s'appliquer à des cafés *sans caféine* qu'à des cafés ordinaires.

Le principal but du présent travail était primitivement d'établir dans quelles limites se trouvaient les teneurs en caféine des cafés soi-disant *sans caféine*. Comme on le voit par le peu de chiffres cités ci-dessous, le café *Hag*, le seul que nous ayons trouvé dans le commerce dans ces derniers temps, aurait une teneur variant entre 0,12 et 0,18 p. 100. Nous ne considérons donc pas notre tâche comme terminée, mais nous espérons pouvoir revenir plus tard sur ce sujet ; cependant nous avons pensé qu'il pouvait être utile de faire connaître une méthode permettant d'opérer sans chloroforme, méthode qui, espérons-nous, sera capable de rendre des services actuellement et peut-être aussi dans la suite.

Nous donnons ci-dessous les résultats que nous avons obtenus, soit par l'extraction à l'éther, soit par le chloroforme, avec sublimation.

Café Désignation	Caféine d'après Philippe avec sublimation	Extraction à l'éther avec sublimation
Aza, dit *café sans substances toxiques végétales* . . .	1,11 p. 100 1,10 —	1,11 p. 100 1,10 —
Café ordinaire	1,19 — 1,16 —	1,16 — 1,14 —
Café moulu	1,30 — 1,26 —	1,32 — 1,32 —
Café Hag n° 1, sans caféine (Berne)	0,17 — 0,16 —	0,18 — 0,16 —
Café Hag n° 2 (Lausanne) .	— — (1) — —	0,13 — 0,13 —
Café Hag n° 3, garanti environ 0,1 p. 100	0,15 — 0,15 —	0,12 — 0,12 —

Dosage volumétrique des sulfates,

par MM. Vansteenberghe, médecin aide-major de 2e classe, et Bauzil, pharmacien aide-major de 2e classe.

Le dosage des sulfates, en particulier dans les liquides de l'organisme, est une opération longue et compliquée.

Alors que, pour les chlorures, les phosphates, l'ammonia-

(1) Echantillon insuffisant.

que, etc., nous possédons des procédés volumétriques simples, rapides et précis, les méthodes proposées pour les sulfates comportent une série de causes d'erreur qui les rendent inutilisables.

C'est ainsi que la technique proposée par Mohr, et dont la méthode que nous allons exposer n'est qu'un perfectionnement, ne peut s'appliquer en présence des acides phosphorique et oxalique et des bases alcalino-terreuses. Les modifications proposées par divers auteurs n'ont pas résolu le problème. Les méthodes qui font intervenir les chromates alcalins et l'iode ne peuvent être employées en raison de l'action de ces corps sur les matières organiques.

Nous avons vérifié les différents procédés de Mohr, de Sidensky, de Wildenstein, Mohr et Classen, Pappenheim, etc., et voici le principe du procédé de dosage que nous proposons :

1° Précipiter les bases alcalino-terreuses, une partie des phosphates, etc., en traitant préalablement le liquide à étudier par un excès de carbonate de sodium à 60-70° ; filtrer.

2° Aciduler légèrement par HCl le filtrat obtenu ; le porter à l'ébullition ; ajouter un volume connu et en excès de solution titrée de chlorure de baryum (ne pas prolonger plus d'une minute l'ébullition afin d'éviter l'hydrolyse des sulfo-éthers) ; filtrer sur talc.

3° Traiter la liqueur par un excès de carbonate de sodium, qui précipite tout le chlorure de baryum resté libre ; filtrer sur un filtre sans plis ; laver le précipité abondamment jusqu'à ce que l'eau de lavage ne bleuisse plus le papier de tournesol sensible.

4° Doser par alcalimétrie, au moyen d'une solution d'HCl N/10, le carbonate de baryum ainsi formé correspondant au chlorure de baryum non utilisé par les sulfates. Par différence, on établit le taux de ces sulfates.

Voici comment nous opérons dans la pratique :

1° *Réactifs nécessaires. — a)* Solution de 12 gr. 20 de chlorure de baryum dans q. s. d'eau distillée p. 1.000 cc. ;

b) Solution N/10 d'acide chlorhydrique ;

c) Solution de carbonate de sodium à 150 p. 1.000 ;

d) Solution aqueuse d'hélianthine à 0 gr. 10 p. 100.

2° *Technique. — a)* Traiter une quantité connue du liquide à analyser par 20 p. 100 de son volume de la solution de carbonate de sodium ; chauffer à 60-70° ; filtrer ; 30 cc. du filtrat correspondent à 25 cc. du liquide primitif.

b) Aciduler légèrement avec HCl 30 cc. du filtrat ; porter le

tout à l'ébullition dans un ballon ; ajouter 20 cc. de la solution de chlorure de baryum ; laisser bouillir pendant une minute à peine ; centrifuger ou filtrer sur talc le mélange ; le sulfate de baryum formé reste sur le filtre ; conserver la liqueur, qui contient le baryum inemployé.

c) Verser un excès de carbonate de sodium ; centrifuger ou filtrer sur filtre sans plis ; s'assurer que le liquide qui s'écoule, et qui doit être absolument limpide, ne précipite plus par le carbonate de sodium ; laver à l'eau distillée le précipité de carbonate de baryum jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre au papier de tournesol.

d) Etaler le filtre sur une plaque de verre, entraîner dans un vase à précipiter par un jet de pissette tout le précipité, de façon à l'avoir en suspension dans environ 60 cc. d'eau distillée ; laver le filtre avec soin.

e) Ajouter au liquide louche ainsi obtenu 10 gouttes de solution d'hélianthine ; verser à la burette et goutte à goutte la solution d'HCl N/10 jusqu'à obtention d'un liquide limpide et de la teinte rouge caractéristique indiquant la présence dans le milieu d'un léger excès d'acide.

Pour avoir des resultats comparables, il suffit d'obtenir l'égalité de teinte dans la liqueur à analyser et dans une même quantité d'eau additionnée de 10 gouttes de solution d'hélianthine et de 0 cc. 5 d'HCl N/10. Soit n cc. d'HCl N/10 ajoutés.

3° *Calculs.* — Les diverses solutions employées étant équivalentes volume à volume, la quantité de solution de chlorure de baryum qui s'est combinée aux sulfates de 25 cc. de la prise d'essai est alors égale à $20 - (n - 0{,}5)$ cc. Or, 1 cc. de la liqueur de chlorure de baryum correspond à $\frac{0{,}008}{2} = 0{,}004$ de SO^3.

Donc la quantité de sulfates contenue dans un litre du liquide analysé est égale à :

$[20 - (n - 0{,}5)] \times 0\,gr.0049 \times 40$ en $SO^4H^2 = (20 - n)\,0\,gr.196.$

$[20 - (n - 0{,}5)] \times 0\,gr.004 \times 40$ en $SO^3 = (20 - n)\,0\,gr.16.$

$[20 - (n - 0{,}5)] \times 0\,gr.0048 \times 40$ en $SO^4 = (20 - n)\,0\,gr.192.$

Ce dosage peut s'appliquer au dosage du soufre sous ses diverses formes dans les urines, dans le sérum et dans les autres liquides de l'organisme.

4° *Application aux urines. — a)* Prendre 100 cc. d'urine débarrassée d'albumine et la traiter à 60-70° par 20 cc. de solution de carbonate de sodium ; filtrer 80 cc. du mélange correspondant à 25 cc. d'urine.

b) Dosage du soufre des sulfates. — Aciduler légèrement avec HCl 30 cc. du filtrat (P) obtenu ; ajouter 20 cc. de la solution de chlorure de baryum à 12 gr. 20 p. 1000 ; faire bouillir pendant une minute à peine et continuer le dosage comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

c) Le dosage du *soufre oxydé* se fera après hydrolyse des sulfo-éthers par une ébullition d'un quart d'heure d'une nouvelle portion du filtrat (30 cc.) en présence de 3 cc. d'HCl et de 50 cc. d'eau distillée.

d) Le *soufre total* s'obtiendra après destruction de la matière organique dans 30 cc. de la liqueur (P) par une ébullition jusqu'à décoloration, en présence de 3 cc. d'une solution contenant 0 gr. 30 de chlorate de potassium en poudre et 25 cc. d'eau distillée.

5° *Application au sérum.* — Diluer 10 cc. de sérum dans 40 cc. de solution de chlorure d'ammonium à 10 p. 100 ; ajouter quelques gouttes d'acide acétique ; porter à l'ébullition pour coaguler l'albumine ; filtrer sur carbonate de sodium ; laver le filtre ; évaporer le filtrat à 10 cc. ; acidifier avec HCl ; continuer le dosage en ajoutant 5 cc. de chlorure de baryum à 12,2 p. 1000 et terminer comme plus haut.

6° *Application au sang complet.* — Calciner 10 ou 20 cc. de sang dans un creuset en présence d'un mélange à parties égales de carbonate de sodium et d'azotate de potassium ; la calcination terminée, reprendre par l'eau et évaporer à siccité ; dissoudre le résidu dans HCl et continuer le dosage comme pour le sérum.

En résumé, dans cette méthode, qui nous a d'ailleurs donné toute satisfaction, nous avons :

1° Eliminé au début, par le carbonate de sodium, l'action des bases alcalino-terreuses, qui, en se combinant avec le carbonate de sodium employé dans le terme final de la réaction, viendrait augmenter le résultat du titrage alcalimétrique et diminuer par suite la teneur en sulfates du liquide analysé ;

2° Evité, en opérant la précipitation des sulfates en milieu acide, les différentes causes d'erreur de la méthode de Mohr et de ses variantes ;

3° Constaté, par de nombreuses réactions de contrôle, que, dans un mélange de phosphates, d'oxalates métalliques, de carbonate de sodium en excès et de chlorure de baryum, les phosphates et oxalates sont sans action sur ce dernier, le carbonate de sodium seul entrant en combinaison avec le baryum.

Les avantages du procédé que nous indiquons sont :

1° La facilité de préparation et de fabrication des liqueurs titrées ;

2° La brièveté des manipulations (les filtrations sont très rapides et peuvent être remplacées par une courte centrifugation) ;

3° L'appréciation facile du terme de la réaction, surtout si l'on opère, comme nous l'avons indiqué, en présence d'un étalon colorimétrique.

De nombreuses expériences de contrôle nous ont du reste permis de constater l'exactitude de la méthode aussi bien dans les solutions de sulfates métalliques que dans les divers liquides de l'organisme (urine, sang, etc.).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réaction nouvelle de l'osmium. — M. L. TSCHUGAEFF (1) (*Extrait*). — Si l'on chauffe pendant quelques minutes une solution contenant l'osmium à l'état de tétroxyde OsO^4 ouune solution d'un chlorosmiate (par exemple K^2OsCl^6) avec de la thio-urée en excès et quelques gouttes d'HCl, il se produit une coloration rouge foncé ou rose, suivant la concentration de la solution osmique. Cette réaction est caractéristique et permet de déceler l'osmium dans une solution à 1 p. 100.000 ; le composé rouge qui se forme correspond à la formule :

$$[Os.6(AzH^2.Cs.AzH^2)]\ Cl^3H^2O\ ;$$

c'est donc un dérivé d'une base nouvelle analogue aux sels *lutéo*-chromiques, cobaltiques, rhodiques et iridiques connus depuis longtemps :

$$(Cr6AzH^3)X^3\ ;\ (Co.6AzH^3)X^3\ ;\ (Rh.6AzH^3)X^3\ ;\ (Ir.6AzH^3)X^3$$

Recherche des nitrites et des nitrates dans l'eau. — M. ESCAICH (*Journal de pharmacie et de chimie* du 16 juin 1918). — L'auteur propose le procédé suivant pour déceler la présence des nitrites dans l'eau ; on prend 15 cc. de l'eau à essayer, qu'on additionne de 2 cc. d'une solution aqueuse d'antipyrine au dixième, de 4 gouttes de réactif de Denigès au sulfate mercurique et d'une goutte de solution aqueuse de ferricyanure de potassium au vingtième. La présence des nitrites se manifeste par une coloration rouge, qui est encore perceptible lorsque l'eau ne contient pas plus de 1/6 ou 1/10 de milligr. de nitrite par litre.

Si l'on désire rechercher les nitrates, il faut réduire ceux-ci en plongeant dans l'eau à essayer, pendant une heure, un fil d'aluminium qu'on a préalablement amalgamé par immersion pendant 10 minutes dans une solution de cyanure mercurique.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 5 août 1918.

Recherche de l'émétine dans l'urine. — M. M. FRANÇOIS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er octobre 1917). — On prend environ 500 cc. d'urine, qu'on additionne de 50 cc. d'une solution aqueuse au cinquième d'acétate neutre de plomb ; il se forme un précipité ; on filtre ; on ajoute au filtratum 50 gr. environ de sulfate de soude ; après agitation et dissolution, on sépare par filtration le sulfate de plomb ; on verse le liquide déféqué dans une ampoule à décantation de 750 cc. environ ; on ajoute 40 cc. de chloroforme et 40 cc. d'éther, puis assez d'ammoniaque pour produire une réaction franchement alcaline (30 gouttes environ) ; on agite pendant 15 minutes ; on laisse reposer pendant 3 heures ; on soutire le chloroforme-éther dans une deuxième ampoule plus petite ; on ajoute 50 cc. d'eau distillée et 20 gouttes d'HCl à 5 p. 100 ; on agite pendant 15 minutes, afin de faire passer l'alcaloïde du chloroforme dans l'eau à l'état de chlorhydrate soluble ; on laisse reposer pendant 3 heures ; on soutire le chloroforme et on le rejette ; on le remplace par un mélange neuf de 20 cc. de chloroforme et 20 cc. d'éther ; on alcalinise à l'aide de 10 gouttes d'ammoniaque ; on agite pendant 15 minutes ; on fait ainsi passer l'alcaloïde de l'eau dans le chloroforme-éther ; après un nouveau repos, on filtre la liqueur chloroformique sur un filtre sec, et on le recueille dans un petit cristallisoir ; on fait évaporer l'éther sous une cloche garnie d'acide sulfurique concentré, et l'on évapore ensuite le chloroforme en chauffant légèrement au bain-marie le cristallisoir ; on redissout le résidu alcaloïdique dans 6 cc. d'eau et 10 gouttes d'HCl à 5 p. 100 ; au moyen d'une pipette graduée, on divise la solution en 4 parties de 1 cc. chacune ; deux sont placées dans des tubes à essais, et les deux autres dans de petits cristallisoirs qu'on chauffe au bain-marie jusqu'à obtention d'un résidu sec.

Les deux portions contenues dans les tubes sont additionnées, l'une de réactif de Bouchardat, l'autre d'iodo-mercurate de potasse, ces deux réactifs étant les plus sensibles lorsqu'on se trouve en présence d'une très faible proportion d'alcaloïde. Les solutions au dix-millième et même au cent-millième donnent encore un louche prononcé avec les deux réactifs en question.

Les deux portions contenues dans les cristallisoirs et amenées à siccité servent à pratiquer les deux réactions typiques suivantes, qui sont particulièrement recommandables.

On broie dans une soucoupe 5 centigr. environ de permanganate de potasse avec 5 gouttes de SO^4H^2 concentré ; on fait tomber 2 gouttes de la solution verdâtre ainsi obtenue sur l'enduit d'alcaloïde d'un des deux cristallisoirs, et l'on frotte avec une baguette de verre. L'émétine donne une coloration violette intense.

Pour effectuer la deuxième réaction typique, on fait tomber sur le résidu sec du deuxième cristallisoir 5 centigr. de molybdate

d'ammoniaque et 4 gouttes de SO^4H^2 concentré ; on agite avec une baguette de verre ; on obtient avec l'émétine une coloration jaune-verdâtre, qui passe au bleu-indigo.

Le procédé d'extraction de l'émétine ci-dessus indiqué permet d'obtenir à un état de pureté très satisfaisant la totalité de l'alcaloïde se trouvant dans l'urine.

En ce qui concerne l'état dans lequel l'émétine existe dans l'urine, M. François estime qu'elle y passe sans subir de modification, et il ne semble pas qu'une partie de cette alcaloïde soit à l'état de sulfo-conjugué.

Cette méthode de recherche de l'émétine pourrait être appliquée à la recherche de tout autre alcaloïde dans l'urine, la défécation par l'acétate neutre de plomb, qui est la partie essentielle de l'opération, devant assurer l'obtention d'un résidu alcaloïdique sensiblement pur. Il resterait seulement à faire choix d'un dissolvant neutre approprié à la nature de l'alcaloïde à rechercher.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouvelle méthode de séparation du groupe du cuivre d'avec le groupe de l'arsenic et essais spéciaux pour l'identification de l'arsenic. — M. C. SNEED (*Journ. amer. chem. Soc.*, 1918, p. 187 ; d'après *The Analyst*, mars 1918, p. 98). — Après avoir séparé l'argent, le plomb et le mercure à l'état de chlorures, le filtrat est chauffé à 90° et saturé rapidement avec H^2S ; on le dilue à deux fois son volume ; on sature de nouveau avec H^2S, puis on filtre. Si le filtrat est très fortement acide, on l'évapore à siccité ; le résidu est repris par 100 cc. d'eau additionnée de 4 p. 100 d'HCl ; on traite par H^2S. S'il se forme un précipité, on le sépare par le filtre ; on le lave avec une solution de nitrate d'ammoniaque à 2 p. 100 ; on le réunit au premier précipité. Le précipité est mis en digestion pendant 5 à 10 minutes à 100° avec un réactif préparé comme suit : à une solution de NaOH à 12 p. 100 saturée d'H^2S, on ajoute, pour chaque litre de cette solution, 400 cc. d'une lessive de soude à 40 p. 100. Ce réactif dissout le sulfure de mercure aussi bien que les sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain, mais le sulfure de cuivre y est complètement insoluble.

Le résidu est lavé avec de l'eau chargée de H^2S et dissous dans le moins possible d'acide nitrique étendu et bouillant ; après addition de 2 ou 3 gouttes de SO^4H^2, la solution est évaporée presque à siccité ; le résidu refroidi est traité par l'eau et SO^4H^2 dilué ; s'il n'y a aucun résidu insoluble, c'est qu'il n'y a pas de plomb ; on doit alors rechercher dans la liqueur le bismuth, le cuivre et le cadmium d'après les méthodes habituelles.

Au filtrat, qui contient le groupe de l'arsenic, on ajoute une quantité de carbonate d'ammoniaque suffisante pour précipiter complètement le mercure ; on dissout complètement le précipité de ce métal en le faisant bouillir avec HCl dilué contenant quelques cristaux de chlorate de potasse. La présence du mercure dans la solution peut être confirmée en ajoutant à la solution, après une ébullition suffisante pour éliminer le chlore, un peu de chlorure stanneux. La solution de laquelle le mercure a été séparé est traitée par HCl pour précipiter entièrement les sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain. Le précipité est recueilli et traité par 10 cc. d'HCl concentré ; on chauffe jusqu'à élimination complète de H^2S ; les sulfures d'antimoine et d'étain se dissolvent, tandis que celui d'arsenic reste insoluble. L'étain et l'antimoine peuvent être identifiés par les méthodes connues. Le résidu de soufre et de sulfure d'arsenic est traité par 5 cc. d'ammoniaque concentrée, qui dissout le sulfure d'arsenic. La solution est neutralisée par AzO^3H ; on obtient un précipité jaune, qui indique la présence de l'arsenic ; si l'on fait bouillir avec un excès de AzO^3H concentré, puis qu'on laisse refroidir vers 90° et qu'on additionne ce mélange d'une solution de molybdate d'ammoniaque, en maintenant le tout à 85°-90° pendant quelques minutes, il se forme un précipité jaune très caractéristique, même lorsqu'il n'existe que 0gr. 0002 d'arsenic. H. C.

Méthode pour le dosage de l'acide formique et des formiates en présence des hydroxydes, des carbonates, des oxalates et des acétates. — M. F. TSIROPINAS (*J. Ind. and Eng. Chem.*, 1917, p. 1110 ; d'après *The Analyst*, mars 1918, p. 93). — La méthode est basée sur l'oxydation de l'acide formique par l'acide chromique et la mesure de CO^2 produit. La réaction est faite dans une fiole conique de 500 cc. munie d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, dont le sommet communique avec une burette à gaz de 600 cc. de capacité, graduée en cc. et reliée à un réservoir de niveau. Le gaz est recueilli sur l'eau, dont la surface est protégée par une couche d'huile de vaseline. La solution chromique est préparée avec 50 gr. de bichromate de soude, 500 cc. d'eau et 80 cc. de SO^4H^2 concentré ; ce mélange est porté à l'ébullition pour éliminer les gaz qu'il pourrait contenir. La solution contenant l'acide formique doit contenir environ de 0 gr. 50 à 1 gr. de cet acide pour 50 cc. d'eau. On en mesure 50 cc., qu'on acidifie avec SO^4H^2 dilué après les avoir introduits dans la fiole; on ajoute 400 cc. de solution chromique, et l'appareil est monté avec tous ses accessoires ; on porte le liquide à l'ébullition, et le réservoir de niveau est abaissé graduellement à mesure que le dégagement de gaz CO^2 se produit, de façon que la pression à l'intérieur de l'appareil soit sensiblement égale à la pression atmosphérique.

La durée de l'ébullition peut varier de 15 à 20 minutes. La mesure du volume gazeux se fait ensuite par les moyens habituels. En présence des carbonates, oxalates ou acétates, il faut prendre une plus grande proportion d'acide formique (2 gr. 5 à 5 gr.), proportion qu'on dissout dans 50 cc. d'eau ; on fait bouillir ; on alcalinise avec NaOH, et l'on ajoute une quantité suffisante de chlorure de calcium pour précipiter les carbonates et les oxalates. Le précipité obtenu est filtré et lavé, et le filtrat est amené à 250 cc. Une portion aliquote de cette solution est oxydée comme il a été dit plus haut ; l'acide acétique n'est pas attaqué par l'acide chromique dans les conditions précédentes. H. C.

Dosage de la potasse dans les roches siliceuses, les argiles, etc. — M. BERTRAM BLOUNT (*The Analyst.*, avril 1918, p. 117). — L'auteur emploie la méthode suivante : une petite quantité de la substance à analyser, préalablement pulvérisée grossièrement, est pulvérisée très finement dans un mortier en agate et séchée s'il y a lieu. 1 gr. 5 à 2 gr. de l'échantillon ainsi préparé sont pesés exactement et introduits dans une capsule de platine de grandeur convenable ; on y ajoute 10 cc. d'acide fluorhydrique très pur et 2 cc. de SO^4H^2 chimiquement pur ; on laisse en digestion pendant deux ou trois heures ; au bout de ce temps, on évapore le tout en chauffant graduellement jusqu'à dégagement de vapeurs blanches de SO^4H^2 ; si la quantité d'acide fluorhydrique n'était pas suffisante avant l'évaporation, on pourrait en ajouter de nouveau 10 cc.

Le résidu contenu dans la capsule est constitué par des sulfates anhydres, qu'on met en digestion avec HCl ; on dilue avec de l'eau, puis on filtre pour recueillir la matière insoluble. Celle-ci est de nouveau traitée par HCl et filtrée comme plus haut ; s'il reste encore un résidu insoluble, celui-ci ne peut être dû qu'à une attaque insuffisante de l'échantillon à analyser ; on le lave sur son filtre ; on le sèche, et l'on calcine avec précaution ; le traitement pas l'acide fluorhydrique est répété comme ci-dessus.

Dans les liquides filtrés, on précipite le fer, l'alumine et le manganèse par addition de brome et d'ammoniaque, et, après une courte digestion, le précipité formé est séparé par filtration et soigneusement lavé. Au filtrat on ajoute à nouveau de l'ammoniaque, puis on porte à l'ébullition ; à ce moment, on verse de l'oxalate d'ammoniaque ; on laisse déposer le précipité d'oxalate de chaux ; on le recueille sur un filtre, et on le lave complètement ; le filtrat est évaporé lentement à un faible volume ; la capsule dans laquelle se fait cette évaporation est couverte, et une quantité suffisante de AzO^3H est ajoutée au contenu de celle-ci pour détruire les sels ammoniacaux ; tout en maintenant la capsule couverte, on évapore à siccité jusqu'à ce que les

fumées de SO^4H^2 apparaissent ; après refroidissement, le résidu est additionné de 2 ou 3 cc. d'HCl et d'un peu d'eau, et on l'évapore de nouveau à un faible volume ; on ajoute de l'eau en quantité suffisante et un petit excès d'une solution de baryte hydratée ; on laisse en cet état pendant 1/2 heure ou 1 heure ; au bout de ce temps, il doit se produire, à la surface du liquide, un léger trouble de carbonate de baryte, ce qui indique que le baryte est en excès.

Le précipité de sulfate de baryte est séparé par le filtre et lavé ; le filtrat est additionné de carbonate d'ammoniaque pour précipiter l'excès de baryte ; on sépare le carbonate de baryte par le filtre ; on le lave ; le filtrat est évaporé sur le bain-marie et amené à un faible volume ; on y ajoute quelques cc. d'HCl et le tout est transvasé dans une petite capsule de platine pour y être évaporé à siccité au bain marie. Le résidu est chauffé avec précaution pour chasser le chlorure d'ammonium ; les chlorures alcalins restant sont redissous dans une petite quantité d'eau ; on y ajoute une goutte ou deux de carbonate d'ammoniaque ; on laisse en digestion pendant 1 à 2 minutes ; on filtre sur un très petit filtre en recueillant le filtrat dans une capsule de platine tarée ; on évapore au bain-marie, et le résidu est chauffé avec précaution sur un bec Bunsen ; on laisse refroidir dans un dessiccateur, et l'on pèse. Le poids obtenu constitue les chlorures alcalins purs.

Pour séparer la potasse de la soude, l'auteur recommande la méthode au chlorure de platine comme étant la plus exacte pour le cas où des résultats précis doivent être obtenus. H. C.

Dosage approximatif de l'acétanilide dans la phénacétine. — M. R. MILLER (*American Journal of pharmacy*, 1917, p. 156). — La méthode proposée par l'auteur repose sur la propriété que possède la phénacétine en solution dans l'alcool méthylique de se colorer en jaune au contact d'AzO^3H, tandis que l'acétanilide ne donne aucune coloration. L'intensité de la couleur jaune varie suivant la proportion de phénacétine.

Pour faire l'essai du produit qu'on désire examiner, on en dissout dans l'alcool méthylique une quantité telle que la solution renferme environ de 5 à 25 milligr. de phénacétine. A 5 cc. de cette solution, on ajoute 5 cc. d'eau et 3 cc. d'AzO^3H concentré ; au bout de 5 minutes, on dilue à 100 cc. avec de l'eau, et l'on compare la coloration obtenue avec celle de tubes témoins renfermant des quantités connues de phénacétine.

BIBLIOGRAPHIE

La Tourbe et son utilisation, par Pierre de Montgolfier, industriel. In-8° de IV-179 pages, avec 23 figures (H. Dunod et

E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, Quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e^.) Prix (majoration comprise) : 9 francs.

La pénurie du combustible, de produits chimiques, de beaucoup de matières premières nécessaires à l'industrie et à l'agriculture, fait envisager depuis quelque temps une mise en exploitation intensive et rationnelle des tourbières de France.

M. P. de Montgolfier a écrit cet ouvrage dans le but d'aider les nouvelles exploitations, car l'industrie de la tourbe est peu connue en France. Il y a résumé le plus grand nombre de documents empruntés à des auteurs, à des savants qui l'ont précédé dans l'étude de la question.

Voici, d'ailleurs, l'énumération des chapitres de cet intéressant livre : formation de la tourbe ; propriétés physiques : composition chimique ; les tourbières en Europe et en Amérique ; fossiles des tourbières ; recherche et exploitation des tourbières ; extraction de la tourbe ; rendement des tourbières en Europe ; législation des tourbières et usines de traitement ; usages de la tourbe ; la tourbe employée comme combustible ; carbonisation humide de la tourbe ; distillation de la tourbe ; sous-produits de la distillation ; le gaz de tourbe ; usages industriels de la tourbe ; la tourbe dans l'agriculture ; mise en valeur des terres tourbeuses, etc.

C'est donc une monographie complète de la tourbe que l'auteur offre à ses lecteurs.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Conservatoire des arts et métiers. Travaux pratiques. — Le nouvel enseignement pratique institué au Conservatoire des arts et métiers en 1917 sera continué cette année à partir de novembre 1918. Il comportera des *travaux pratiques d'électricité industrielle*, exécutés sous la direction de M. Marcel Deprez, professeur d'électricité industrielle (M. Soubrier, professeur suppléant), le jeudi à 14 heures, et le dimanche à 9 heures 1/2, à partir du 7 novembre 1918, et des *travaux pratiques de machines*, exécutés sous la direction de M. Sauvage, professeur du cours de machines. les lundis à 13 heures 1/2 du 7 octobre 1918 au 23 juin 1919.

L'enseignement sera complété par des projets et devis à exécuter par les élèves et des visites d'usines.

Pour être admis à suivre cet enseignement, les élèves devront posséder des connaissances scientifiques élémentaires qui seront constatées par un examen et par la production de titres et certificats indiqués dans une notice qu'on peut se procurer à l'administration du Conservatoire, 292, rue Saint-Martin, notice qui contient les renseignements concernant les conditions d'inscription, la rétribution scolaire, etc.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^ie^.

Avis à nos Abonnés

A partir du 1er janvier 1919, les **Annales de chimie analytique** *deviendront l'organe de la Société des chimistes français, mais nous en restons le directeur et le propriétaire. Cette circonstance nous a déterminé à apporter dès maintenant à ce recueil quelques changements que nous avions projeté de réaliser au moment où la guerre a éclaté. Le format sera légèrement augmenté ; le journal paraîtra sur papier in-8° raisin avec un minimum de 32 pages. Cette réforme, que nous considérons comme une amélioration, puisque le texte sera plus abondant, nous oblige à augmenter le prix de l'abonnement. Cette augmentation s'impose d'autant plus que la hausse toujours croissante du papier et des salaires du personnel des imprimeries constitue, pour tous les propriétaires de journaux, une dépense supplémentaire considérable. Nous devons ajouter que, pour tous les journaux, il y a, depuis quatre ans, un fléchissement des recettes résultant en premier lieu de la diminution des abonnés français, dont un certain nombre sont mobilisés, et surtout de la diminution des abonnés étrangers, obligés de subir, principalement dans certains pays, des pertes au change très sensibles.*

A partir du premier janvier 1919, le prix de l'abonnement sera donc porté à 15 francs pour la France et à 18 francs pour l'Etranger ; le prix du numéro sera de 1 fr. 50. C. Crinon.

TRAVAUX ORIGINAUX

Caractérisation et dosage de l'hydrogène phosphoré dans l'hydrogène,

Par M. J. Soyer, pharmacien auxiliaire de la Marine.

L'hydrogène préparé à l'aide du ferrosilicium et de la soude, dans les centres aéronautiques, contient toujours des traces d'hydrogène phosphoré gazeux, provenant de la présence du phosphore et du calcium dans les ferro-alliages utilisés.

Il importe de mettre en évidence et de doser cette impureté de l'hydrogène à cause des inconvénients qui en résultent au triple point de vue de la toxicité, des dangers d'explosion et de l'altération des enveloppes des aérostats.

1. *Recherche qualitative.* — L'hydrogène, après avoir barbotté dans de l'eau distillée contenue dans un laveur de Cloez et s'être

débarrassé de l'excès d'humidité sur un tampon de coton de verre placé dans un tube de verre, est enflammé à l'extrémité d'un tube de platine.

La flamme, écrasée par le bord d'une soucoupe de porcelaine, présente une coloration vert clair caractéristique, particulièrement visible dans un endroit moyennement éclairé.

Examinée au spectroscope, cette même flamme refroidie présente très nettement les trois raies du phosphore.

Enfin, si l'on introduit dans la flamme une goutte d'eau distillée suspendue à l'extrémité d'un agitateur, cette goutte renferme, au bout d'une quinzaine de secondes, une proportion suffisante d'acide phosphorique pour donner un précipité jaune caractéristique avec une goutte de réactif nitro-molybdique placée sur une soucoupe.

II. *Dosage.* — L'hydrogène préparé à l'aide du ferrosilicium et de la soude ne contient généralement que des traces d'hydrogène phosphoré (de $\frac{1}{15.000}$ à $\frac{1}{40.000}$ en volume, et quelquefois moins). Les méthodes classiquement décrites, même celle de Riban, sont difficilement applicables à des proportions aussi minimes.

La méthode de choix nous semble consister dans le dosage par combustion, qui nous a donné toute satisfaction avec le dispositif suivant :

Le gaz est mesuré à l'aide d'une cloche graduée C (de 2 à 5 litres de capacité), munie d'un tube en T portant deux robinets établissant la communication, l'un avec le réservoir contenant l'hydrogène, l'autre avec le tube à combustion.

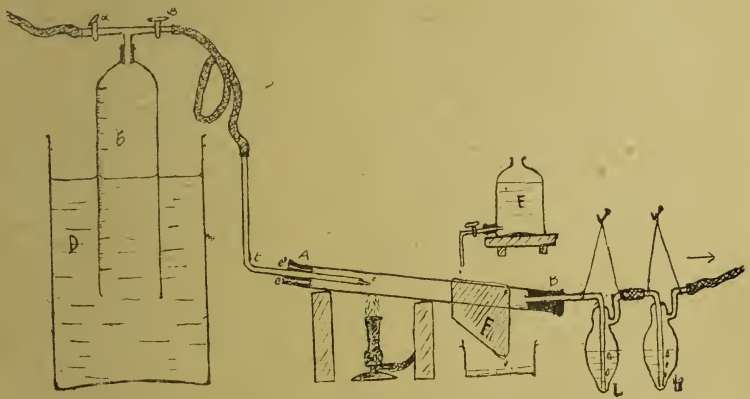
Celui-ci est constitué par un tube de quartz (ou à défaut de porcelaine) de 40 centim. environ de longueur, légèrement incliné sur l'horizontale. Ce tube est fermé, à sa partie antérieure, par un bouchon percé de rainures et traversé par le tube d'adduction de l'hydrogène, terminé par un petit tube de platine. L'autre extrémité du tube de quartz ou de porcelaine est obturée par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube à dégagement communiquant avec une trompe aspirante par l'intermédiaire de deux laveurs de Cloez.

Le tube de quartz ou de porcelaine est porté au rouge vif vers son tiers antérieur par la flamme d'un bec Bunsen et est refroidi à sa partie terminale par une bande de toile sur laquelle vient tomber de l'eau froide goutte à goutte.

Mode opératoire. — L'appareil étant disposé comme ci-dessus, on actionne la trompe de façon à provoquer une énergique aspi-

ration d'air ; on établit la communication entre la cloche graduée, préalablement remplie d'hydrogène, et le tube à combustion. Au sortir de l'extrémité du tube de platine, l'hydrogène s'enflamme au contact de la paroi de quartz portée au rouge. L'hydrogène phosphoré passe quantitativement à l'état d'acide phosphorique, qui reste en grande partie dans l'eau condensée à l'intérieur du tube à combustion ; l'eau distillée des laveurs de Cloez retient les traces qui peuvent être entraînées par la vapeur d'eau.

La partie terminale du tube de quartz ou de porcelaine doit rester froide pendant la durée de la combustion.



α	Robinet d'admission de l'hydrogène dans la cloche C.
β	Robinet communiquant avec le tube à combustion.
t	Tube de verre auquel est soudé en e un tube de platine.
AB	Tube de quartz de 40 cm. de longueur et de 2 cm. de diamètre.
o et o'	Orifices permettant l'aspiration de l'air.
F	Bande de toile pour la réfrigération.
LL'	Laveurs de Cloez contenant de l'eau distillée.

Le volume d'air aspiré doit être toujours en excès par rapport au volume d'hydrogène brûlé.

La quantité optima de gaz à brûler dépend de sa teneur en hydrogène phosphoré : 2 litres pour une dilution de $\frac{1}{5.000}$ en volume ; 5 litres pour une dilution de $\frac{1}{15.000}$; 20 litres pour une dilution de $\frac{1}{60\ 000}$ (On peut toutefois se contenter de volumes plus faibles).

Avec un tube de platine de 1 millim.5 de diamètre intérieur (fragment d'osmo-régulateur), on peut brûler 20 litres en moins d'une heure.

La combustion terminée, on laisse fonctionner la trompe pendant une minute environ; on recueille dans une capsule de porcelaine l'eau des laveurs et celle qui s'est condensée dans le tube de quartz ou de porcelaine; on lave, avec soin, avec de l'eau distillée chaude, au-dessus de la capsule, le tube de quartz, le tube d'adduction de l'hydrogène et les laveurs de Cloez; on ajoute 5 gr. de nitrate d'ammonium; on concentre, par ébullition, à 40 cc.; on transvase dans un bécher de 150 cc.; on laisse refroidir à 50°, et l'on ajoute 100 cc. de réactif nitro-molybdique; on maintient pendant 2 heures au bain-marie (à 40°) en agitant de temps en temps; on filtre sur filtres tarés; on lave au réactif molybdique, puis à l'eau distillée froide; on porte à l'étuve à 60°-70° jusqu'à poids constant.

Poids de phosphomolybdate × 0,01789 = poids de l'hydrogène phosphoré contenu dans le volume du gaz analysé. En prenant pour densité de l'hydrogène phosphoré 1,214 (Memento du chimiste), on a :

Poids de phosphomolybdate (exprimé en grammes) × 11,395 = nombre de cc. d'hydrogène phosphoré contenu dans le volume gazeux analysé.

En divisant 87,7578 par le poids de phosphomolybdate correspondant à un litre de gaz, on a le nombre de volumes d'hydrogène contenant un volume d'hydrogène phosphoré.

Exemple : 8 litres 560 d'hydrogène ont fourni 0 gr.023 de phosphomolybdate d'ammonium. On a : 0 gr.023 × 0,01789 = 0 gr.00041147 d'hydrogène phosphoré dans 8 litres 56 d'hydrogène.

0,023 × 11,395 = 0 cc.262 d'hydrogène phosphoré dans 8 litres 56 d'hydrogène.

Enfin :

$$\frac{87{,}7578 \times 8{,}56}{0{,}023} = 32.660.$$

Autrement dit : l'hydrogène analysé contenait $\frac{1}{32.660}$ en volume d'hydrogène phosphoré.

En opérant sur 100 litres d'hydrogène, on peut doser gravimétriquement, par cette méthode, un millionième en volume d'hydrogène phosphoré.

En déterminant des traces de phosphomolybdate par colorimétrie, il serait peut-être possible de doser des dilutions encore moins concentrées.

L'exactitude de cette méthode dépend de la précision apportée dans la mesure du volume brûlé et des corrections effectuées. Le

dispositif de mesure que nous venons d'indiquer suffit pour des dosages industriels. Si l'on veut appliquer la méthode à des dosages rigoureux, il faut mesurer le gaz avec les précautions habituelles sur la cuve à mercure.

(*Travail exécuté au Laboratoire de chimie de la Marine de Brest.* Juillet 1918).

Nouvelle méthode d'analyse du beurre,

par MM. Paul Erculisse et Henri Dackweiler,
chimistes au laboratoire de l'armée belge, à Calais.

Pour bien comprendre l'intérêt que peut présenter une nouvelle méthode d'analyse chimique des corps gras, et en particulier du beurre, il est utile de rappeler sommairement leur composition chimique.

Les corps gras sont des triglycérides, c'est-à-dire des éthers-sels de la glycérine $C^3H^5(OH)^3$ et d'acides monobasiques de la série aliphatique. Ces acides, et particulièrement ceux contenus dans les corps gras servant à l'alimentation, sont principalement : l'acide butyrique $C^4H^8O^2$; l'acide caproïque $C^6H^{12}O^2$; l'acide caprylique $C^8H^{16}O^2$; l'acide caprinique $C^{10}H^{20}O^2$; l'acide laurique $C^{12}H^{24}O^2$; l'acide myristique $C^{14}H^{28}O^2$; l'acide hypogéique $C^{16}H^{30}O^2$; l'acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2$; l'acide stéarique $C^{18}H^{36}O^2$; l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$; l'acide arachidique $C^{20}H^{40}O^2$; l'acide érucique $C^{22}H^{42}O^2$; etc...

Les corps gras naturels diffèrent :

1° Par la proportion différente des acides gras qui entrent dans la composition des glycérides ;

2° Par isomérie ; par exemple, un mélange équimoléculaire de tributyrine, de tripalmitine et de tristéarine aura des propriétés différentes du glycéride mixte dans lequel chaque atome de carbone de la glycérine est relié à un acide différent (butyro-palmito-stéarine), et ce glycéride mixte peut encore présenter divers cas d'isomérie suivant les positions relatives des acides gras par rapport à la molécule glycérique.

L'analyse chimique ne peut que déceler la nature et tout au plus la proportion des divers acides gras. Les différences résultant d'isoméries ne peuvent être mises en évidence que par des méthodes purement physiques (densité, indice de réfraction, température critique de dissolution, propriétés optiques de certains cristaux, etc...), et encore la méthode physique ne permet-elle que des appréciations assez vagues, vu la complexité du mélange à analyser.

Les méthodes chimiques dont nous proposons la modification, et qui sont, à l'époque actuelle, d'un usage courant dans les laboratoires d'analyse de denrées alimentaires, sont :

1° La détermination de l'indice de saponification ou indice de Kœttstorfer.

2° La détermination des acides gras volatils solubles ou indice de Reichert-Meissl-Wolny.

3° La détermination des acides gras volatils insolubles ou indice de Polenske.

4° La détermination des acides gras fixes ou indice de Henner.

Nous allons passer brièvement en revue ces différents indices, en précisant leur signification chimique et en faisant les remarques critiques que leur emploi nous a suggérées.

1° *Indice de saponification ou de Kœttstorfer.* — On traite 2 ou 5 gr. de matière grasse par un volume déterminé de potasse alcoolique titrée. Lorsque la saponification est achevée, on détermine, par un titrage en retour, la quantité d'alcali qui a été utilisée.

La formule de réaction $C^3H^5[CH^3(CH^2)^nCOOH]^3 + KOH = 3\,CH^3(CH^2)^nCOOK + C^3H^5(OH)^3$ montre que le nombre de cc. de potasse normale employée pour la saponification représente le nombre de millimolécules-grammes d'acides gras contenus dans les 2 ou 5 gr. de matière grasse. Ce même nombre, divisé par 3, donne le nombre de millimolécules-grammes de glycérine contenu dans la même quantité de corps gras.

Remarque. — Kœttstorfer a proposé d'exprimer cet indice par la quantité de milligrammes de potasse fixée par 1 gr. de matière grasse. Cet usage a été adopté dans les laboratoires. Il est pourtant illogique, puisqu'il consiste à transformer un nombre à signification précise en un autre qui n'en a aucune.

2° *Acides gras volatils solubles ou indice de Reichert-Meissl-Wolny.* — Le détail opératoire de cette détermination est donné dans tous les manuels d'analyse de denrées alimentaires. Il consiste à saponifier 5 gr. de matière grasse, à dissoudre le savon formé dans une quantité déterminée d'eau, à traiter cette solution par une quantité bien fixée d'un acide minéral non volatil (SO^4H^2 ou acide phosphorique), à distiller, à recueillir un volume déterminé de distillat (110 cc.) et à titrer acidimétriquement ce distillat après filtration. Le nombre de cc. de potasse caustique décinormale utilisée est ce qu'on est convenu d'appeler l'indice de Reichert-Meissl-Wolny. Le procédé revient, somme toute, à distiller dans un courant de vapeur d'eau les acides extraits de la matière grasse.

Dans une telle distillation, les acides butyrique, caproïque, caprylique, caprinique peuvent être entraînés entièrement ; les acides dont les molécules contiennent plus de 10 atomes de carbone le sont plus ou moins.

Des acides entraînés, l'acide butyrique est assez soluble dans l'eau. Dans les conditions où se fait la détermination de l'indice de Reichert-Meissl, tout l'acide butyrique qui a passé à la distillation est probablement dissous ; mais il n'est jamais certain que tout l'acide butyrique ait été entraîné. A partir de l'acide caprinique, il y a insolubilité complète, au degré de précision que les dosages comportent. Il y a bien entraînement par la vapeur d'eau (comme d'ailleurs pour des acides à poids moléculaire plus élevé), mais cet entraînement est irrégulier, la quantité de matière qui distille étant fonction de variables mal déterminées.

Il en résulte que l'indice de Reichert-Meissl donne surtout une notion de la quantité d'acide butyrique combiné à la glycérine dans les principes de la matière grasse. Il détermine un ordre de grandeur plutôt qu'il ne constitue un dosage. Aussi les auteurs de la méthode se sont-ils bien gardés de le qualifier comme tel. Ils ont stipulé des conditions rigoureuses de durée de distillation, de volume à distiller et à recueillir, etc... Le fait de ne point observer ces indications conduit à des erreurs considérables, ce qui n'est pas le cas lors de déterminations analytiques ordinaires.

L'indice de Reichert-Meissl, ne constituant qu'une indication forcément imprécise de la teneur en acide butyrique, ne peut être un élément d'appréciation bien certain. C'est un nombre sans signification précise et dont l'interprétation est en conséquence illégitime si l'on se place au point de vue d'une rigoureuse logique. La conclusion peut parfois être l'image de la vérité, mais il y a autant de probabilité pour qu'elle conduise à une appréciation erronée.

Remarque. — Si la détermination de l'indice de Reichert-Meissl était un dosage, le nombre trouvé, divisé par 10, serait le nombre de millimolécules-grammes d'acides volatils solubles contenus dans 5 gr. de corps gras.

3° *Acides volatils insolubles ou indice de Polenske.* — Nous renvoyons, comme pour l'indice de Reichert-Meissl, aux manuels pour l'exposé du mode opératoire. L'indice de Polenske consiste, en principe, à doser les acides insolubles dans l'eau qui ont passé à la distillation dans les conditions où s'est faite la détermination de l'indice de Reichert-Meissl. Le nombre de cc. de potasse normale employée représenterait le nombre de millimolé-

cules-grammes d'acides volatils insolubles, entraînables par la vapeur d'eau et contenus dans 5gr. de matière grasse.

Ces acides seraient : les acides caproïque et caprylique (partiellement solubles dans une détermination faite selon les indications de Polenske), une partie de l'acide caprinique et des acides laurique, myristique, etc., qui seront toujours plus ou moins entraînés.

A cet effet, il convient de remarquer que parfois il se dépose dans le réfrigérant des acides figés. Si l'on dissout ces acides dans l'alcool et si on les ajoute au distillat à titrer, le résultat doit être considéré comme faux. Le fait que cet entraînement se produit irrégulièrement est une preuve que l'indice de Polenske suscite les mêmes remarques critiques que celui de Reichert-Meissl.

Sa variation beaucoup plus grande, en fonction des conditions expérimentales, fait que, non seulement il ne constitue pas un dosage, mais qu'il ne peut même pas être considéré comme donnant une notion de l'ordre de grandeur de la quantité d'acides caproïque, caprylique et caprinique contenus dans la matière grasse analysée.

4° *Acides gras fixes ou indice de Hehner.* — La détermination de cet indice consiste à mettre en liberté, à l'aide d'un acide minéral fort, les acides de la matière grasse saponifiée, à les isoler par filtration, à les laver à l'eau bouillante pour enlever les acides solubles et à les mettre à l'étuve à 100° pour chasser les acides les plus volatils, et finalement à peser les acides gras restant.

L'interprétation théorique de ce nombre est simple. C'est ou plutôt ce devrait être, le pourcentage en poids des acides dont la molécule renferme plus de 10 atomes de carbone. En fait, l'interprétation est rendue difficile, car, en réalité, on n'enlève pas tous les acides solubles par lavage, et, par dessiccation à 100°, des acides possédant plus de 10 atomes de carbone par molécule sont volatilisés (Cfr. Villiers, Collin et Fayolle, *Denrées alimentaires*).

Nous ferons remarquer en outre que, pour la graisse de coco, l'inconstance de l'indice de Hehner est plus grande encore. Le beurre de coco contient, en effet, toute la série des acides en C^6, C^8, C^{10}, C^{12}, C^{14}. D'une part, les acides en C^6 et C^8 (acides caproïque et caprylique) sont énergiquement retenus par les autres, et il est pratiquement impossible de les éliminer complètement par lavage. D'autre part, lors du séjour à l'étuve, il est impossible d'éviter des pertes notables d'acides en C^{12} et C^{14}

(laurique et myristique). De nombreux essais nous font considérer comme absolument aléatoire, voire impossible, la détermination directe de l'indice de Hehner pour le beurre de coco.

Modifications proposées. — Les quatre déterminations actuellement adoptées sont donc à la fois insuffisantes et dépourvues d'interprétation précise.

Plusieurs modifications ont été proposées. Les deux plus intéressantes sont celles de MM. Wyssmann et Reyst et de MM. Ferdinand Jean et Bellier.

La méthode de MM. Wyssmann et Reyst repose sur les principes suivants : si la matière grasse renferme peu d'acides caproïque et caprylique, comme c'est le cas pour le beurre de vache, ces deux acides sont entièrement dissous dans les 110 cc. de distillat obtenus lors de la détermination de l'indice de Reichert-Meissl. Si la matière grasse renferme plus d'acides caproïque et caprylique, en distillant 110 cc., non seulement ces deux acides ne sont pas complètement entraînés, mais encore les 110 cc. d'eau ne suffisent pas pour dissoudre la totalité des acides caproïque et caprylique qui se trouvent dans le distillat. Pour obtenir la totalité de ces derniers acides à l'état dissous, il faut distiller 300 cc. au moins, en ajoutant au résidu de distillation de l'indice Reichert-Meissl 100 cc. d'eau pour chaque portion de 100 cc. de distillat à recueillir en plus. La méthode de MM. Wyssmann et Reyst consiste à faire deux indices de Reichert-Meissl, le premier en distillant 100 cc., comme dans le procédé ordinaire ; le second en distillant 300 cc., ainsi qu'il vient d'être dit. Dans chacun des distillats, on dose les acides caproïque et caprylique en se basant sur l'insolubilité dans l'eau de leur sel d'argent, tandis que le butyrate d'argent est soluble. De cette façon, si la matière grasse est, par exemple, du beurre de vache, qui ne contient que peu des acides en C^6 et C^8, on doit obtenir le même résultat dans les deux dosages. Il n'en est plus de même pour le beurre de coco, qui contient beaucoup d'acides caproïque et caprylique (Cfr. Gérard et Bonn, *Analyse des denrées alimentaires*, p. 174).

MM. F. Jean et Bellier ont proposé d'autres méthodes d'analyse des matières grasses (méthodes qui ne sont d'ailleurs pas entrées dans la pratique courante des laboratoires), basées sur la solubilité des sels de Mg, de Ba, de Cu et de Pb des acides gras entrant dans la composition des glycérides contenus dans les corps gras (Cfr. Villiers, Collin et Fayolle, *Denrées alimentaires*, tome 4, p. 253).

La méthode que nous préconisons repose sur des principes analogues à ceux dont se sont servis MM. Wyssmann et Reyst,

F. Jean et Bellier. Elle en diffère cependant quant à l'application de ces principes. Elle consiste essentiellement :

1° A déterminer l'indice de saponification. Le nombre de cc. de KOH ou NaOH normaux nécessaires pour saponifier 1 gr. de matière grasse représente le nombre de millimolécules-grammes d'acides gras contenus dans cette quantité (I. S.).

2° A précipiter une quantité déterminée de savon neutre par le nitrate d'argent : le butyrate seul n'est pas précipité. En déterminant, par titrage en retour, le nombre de cc. de solution normale de $AgAzO^3$ nécessaire à la précipitation des acides gras autres que l'acide butyrique, et en rapportant ce nombre au savon provenant de 1 gr. de matière grasse, on obtient le nombre de millimolécules-grammes d'acides autres que l'acide butyrique renfermés dans 1 gr. de matière grasse. En soustrayant ce nombre du nombre I. S., on a le nombre de millimolécules-grammes d'acide butyrique provenant d'un gr. de graisse (I, Ag.).

Il est évident que ce nombre, multiplié par 5 (pour ramener à 5 gr. de matière grasse), puis par 10 (pour ramener en nombre de cc. décinormaux), sera l'indice de Reichert-Meissl vrai.

3° A précipiter une nouvelle quantité déterminée de savon neutre par le sulfate de magnésium. Le filtrat ne contient que les sels des acides gras en moins de C^{12} dont les sels magnésiques sont solubles. On détermine, par précipitation au nitrate d'argent normal, le nombre de millimolécules-grammes d'acides en moins de C^{12} autres que l'acide butyrique (c'est-à-dire les acides caproïque, caprylique et caprinique, dits volatils insolubles) (I. Mg.).

Ce nombre, multiplié par 50, comme pour l'indice précédent, donne l'équivalent de l'indice de Polenske. Il est cependant à remarquer que l'indice obtenu par notre méthode est plus élevé, car, par le procédé de Polenske, une proportion élevée des acides volatils insolubles n'est pas entraînée.

Ces trois nombres représentent donc :

I. S., le nombre de millimolécules-grammes d'acides gras contenus dans 1 gr. de graisse ;

I. Ag., le nombre de millimolécules-grammes d'acide butyrique contenu dans 1 gr de graisse ;

I. Mg., le nombre de millimolécules-grammes d'acides caproïque, caprylique et caprinique contenus dans 1 gr. de graisse.

Ils permettent de calculer l'indice de Hehner. Le nombre I. S. permet de calculer le poids du résidu glycérique contenu dans 1 gr. de matière grasse. En soustrayant ce poids de 1, on obtient le poids total d'acides gras contenus dans 1 gr. de graisse. Soit *a* ce poids.

En multipliant le poids moléculaire de l'acide butyrique (88), par I. Ag., on a le poids de l'acide butyrique contenu dans 1 gr. de graisse. Soit *b* ce poids.

En multipliant le poids moléculaire moyen des trois acides en C^6, C^8, C^{10} (144), par I. Mg., on obtient très approximativement, et d'ailleurs avec une exactitude tout à fait suffisante, le poids des acides en C^6, C^8 et C^{10}. Soit *c* ce poids

On voit aisément que $a - (b + c)$ est l'indice de Hehner.

Mode opératoire. — 4 gr. de graisse sont pesés dans un matras rond de 100 cc.; on y ajoute 50 cc. de solution alcoolique demi-normale de potasse ou de soude caustique demi-normale (pour préparer la soude ou la potasse demi-normale, on pèse 25 gr. environ de soude caustique pure à l'alcool ou 35 gr. environ de potasse, qu'on lave à l'eau distillée pour éliminer la majeure partie du carbonate et qu'on dissout ensuite dans 25 à 30 cc. d'eau distillée ; on verse en agitant dans un litre d'alcool à 95°, et on laisse déposer ; après clarification, on décante rapidement pour éviter autant que possible le contact de l'air ; on en titre 50 cc. à chaud en présence de la phénolphtaléine avec AzO^3H demi-normal ; on conserve à l'obscurité. La soude a sur la potasse l'avantage de donner un carbonate moins soluble dans l'alcool et de se conserver plus longtemps sans jaunir) ; après dissolution de la graisse, on continue à chauffer pendant 20 minutes au réfrigérant ascendant ; on titre à l'aide d'AzO^3H demi-normal à chaud l'excès d'alcali en présence de la phénolphtaléine. Le nombre de cc. trouvé est retranché de 50. On a ainsi le nombre de cc. d'alcali demi-normal nécessaire pour saponifier 4 gr. de corps gras. Ce nombre, divisé par 8, donne le nombre de cc. d'alcali normal nécessaire pour saponifier 1 gr. de matière grasse (I. S.).

On dilue à 100 cc. le savon provenant de la saponification, après transvasement dans un matras jaugé. Le matras ayant servi à la saponification est rincé à plusieurs reprises avec l'alcool à 95°. On prélève 25 cc. de la solution, qui correspondent à 1 gr. de matière grasse et qu'on introduit dans un matras jaugé de 250 cc. ; on ajoute de l'eau distillée jusqu'à réapparition de la coloration rose de la phénolphtaléine, puis 50 cc. de solution décinormale de nitrate d'argent ; on ajoute encore de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; on agite, et l'on filtre le savon argentique formé ; on recueille le filtrat dans un matras jaugé de 200 cc., et l'on titre l'excès de nitrate d'argent par le sulfocyanure de potassium en solution N/10, en présence de l'alun de fer, suivant la méthode de Charpentier-Volhard. Le nombre de cc.

trouvé est augmenté de 1/4 et retranché de 50. On a ainsi le nombre de cc. de solution décinormale de nitrate d'argent nécessaire pour précipiter les acides donnant des sels argentiques insolubles, contenus dans 1 gr. de corps gras. Pour trouver le nombre de millimolécules-grammes d'acide butyrique (I. Ag.) contenu dans 1 gr. de matière grasse, il suffit de retrancher le nombre ainsi obtenu et divisé par 10 de l'indice de saponification I. S.

On prélève ensuite 25 nouveaux cc. de la solution de savon, et on les introduit dans un matras jaugé de 250cc. ; on ajoute de l'eau distillée jusqu'à réapparition de la coloration rose de la phénolphtaléine, puis 50cc. environ d'une solution de sulfate de magnésium à peu près N/10 ; on amène au trait de jauge avec de l'eau distillée, et, après agitation, on filtre, et l'on recueille le filtrat dans un matras jaugé de 200cc. On a ainsi précipité les acides donnant des sels de magnésium insolubles, c'est-à-dire ceux contenant plus de 10 atomes de carbone, les autres restant en solution. La solution (200cc.) est introduite dans un matras jaugé de 250cc., et l'on y ajoute 10cc. de solution N/10 de nitrate d'argent ; on précipite ainsi les acides à sels d'argent insolubles (C^6, C^8, C^{10}) ; on filtre, on recueille le filtrat dans un matras jaugé de 200cc., et l'on titre l'excès de nitrate d'argent par une solution N/10 de sulfocyanure de potassium. Le nombre obtenu est augmenté de 1/4 et retranché de 10. Le résultat est augmenté de 1/4, et le nombre trouvé, divisé par 10, représente la quantité de millimolécules-grammes d'acides à sels magnésiques solubles, à sels argentiques insolubles contenus dans 1 gr. de matière grasse.

Pour éviter les décimales, il est commode de multiplier par 100 les nombres trouvés pour les trois indices, ce qui donne les nombres de millimolécules-grammes correspondant à 100gr. de matière grasse. Le degré d'exactitude de la méthode permet d'ailleurs cette opération, car le nombre ainsi obtenu reste exact à une unité près, ce qui est très suffisant en l'occurrence.

Exemple. — Beurre A. C.-*I. S.* Le titrage en retour de l'alcali a exigé 17cc. 6 de AzO^3H demi-normal. $50 - 17{,}6 = 32{,}4$. $32{,}4 : 8 = 4{,}05$. $4{,}05 \times 100 = 405$.

I. Ag. Le titrage en retour du nitrate d'argent a exigé 12cc. de sulfocyanure de potassium N/10. Comme ce titrage est opéré sur les 4/5 de la substance, pour la totalité il aurait fallu : $12 \times 1{,}25 = 15$cc. $50 - 15 = 35$ ou 3,5 de solution normale. La quantité d'acide butyrique ou I. Ag. sera donc $4{,}05 - 3{,}50 = 0{,}55$. $0{,}55 \times 100 = 55$. La transformation de cet indice en

Reichert-Meissl se fait en divisant le nombre par 2, ainsi qu'il a été établi antérieurement. 55 : 2 = 27,5.

I. Mg. Le nombre de cc. de sulfocyanure de potassium N/10 pour le titrage en retour du nitrate d'argent a été 7cc.17. Ce nombre, augmenté de 1/4, devient 8,97 ; on soustrait 8,97 de 10, ce qui donne 1,03. Ce dernier nombre, augmenté de 1/4, devient 1,29 ou 0,129 en solution normale. I. Mg. est donc 0,129 × 100 = 12,9 ou 13. L'indice de Polenske correspondant est la moitié de I. Mg., soit 6,5.

Calcul de l'indice de Hehner. — Le poids équivalent du résidu glycérique est $C^3H^5(OH)^3 - 3H^2O$ soit $\frac{92 - 54}{3} = 12$ milligr.66. La glycérine combinée, pour 100 gr. de matière grasse, est donc : 0,01266 × 405 = 5 gr. 13. L'acide butyrique a comme poids moléculaire 88 et pour 100 gr. de matière grasse 88 × 55 = 4 gr. 84. Les acides caproïque, caprylique et caprinique ont pour poids moléculaire moyen 144. Leur quantité est donc : 144 × 13 = 1 gr. 86. L'indice de Hehner sera : 100 — (5,13 + 4,84 + 1,86) = *88,15.*

Conclusions. — La méthode que nous proposons présente en somme les avantages suivants :

1° En ce qui concerne le nombre I. S., le mode opératoire indiqué, résultat de nombreux essais, donne une précision beaucoup plus grande que les méthodes ordinaires. Notre façon de représenter l'indice de saponification (nombre de millimolécules-grammes d'acides gras pour 100 gr. de matière grasse) est plus logique et plus interprétative que celle qui a été proposée par Kœttstorfer et qui est adoptée généralement dans les laboratoires.

2° Le nombre obtenu par notre méthode pour la quantité d'acides dits volatils solubles nous semble préférable, à tous points de vue, à celui obtenu par la méthode de Reichert-Meissl. En effet, alors que l'indice de Reichert-Meissl varie fortement si l'on ne suit pas exactement le mode opératoire indiqué par les auteurs, notre indice argentique, au contraire, peut être déterminé avec une précision qui se rapproche de celle généralement atteinte dans les opérations de chimie analytique minérale.

Le titrage du nitrate d'argent par le sulfocyanure de potassium en présence de l'alun de fer est suffisamment connu. La seule cause d'erreur qui puisse intervenir dans la détermination de l'indice d'argent pourrait provenir de la solubilité partielle du caproate et du caprylate d'argent. Or nous avons pu observer la constance de notre indice dans des conditions très variables de dilution, ce qui semble éliminer la cause d'erreur en question.

3° La détermination de l'indice Polenske, comme nous l'avons dit, comporte de tels aléas qu'il est presque impossible d'en tirer une conclusion quelconque.

Notre indice magnésique, au contraire, présente les mêmes avantages que l'indice d'argent.

De plus, lorsque l'on détermine l'indice de Polenske, on n'entraîne jamais dans le distillat la totalité des acides caproïque, caprylique et caprinique, tout en risquant d'entraîner les acides laurique, myristique et même palmique. Dans notre méthode, la totalité des acides jusqu'en C^{10} inclusivement reste dissoute en présence du sulfate de magnésium. Il s'ensuit que notre indice I. Mg. est supérieur numériquement à celui de Polenske et acquiert, de ce chef, une valeur plus grande encore pour la recherche du beurre de coco dans le beurre de vache.

4° Nous avons vu précédemment qu'en présence d'acides possédant un nombre d'atomes de carbone inférieur à 16, la détermination de l'indice de Hehner était une opération difficile. Elle est rendue presque impossible lorsqu'il s'agit d'une matière grasse qui, comme le beurre de coco, contient toute la série des acides en C^6, C^8, C^{10}, C^{12} et C^{14}.

Les trois indices I. S., I. Ag., I. Mg. étant obtenus avec une grande précision, rien n'est plus facile que de calculer le pourcentage et le poids moléculaire des acides gras contenant plus de 10 atomes de carbone. D'ailleurs les nombres obtenus par ce calcul concordent parfaitement avec les données expérimentales, là où la détermination directe de l'indice de Hehner par pesée présente, réduites au minimum, les incertitudes signalées plus haut (ce qui est le cas pour le beurre de vache et surtout pour la margarine et le saindoux).

Pour terminer, nous ajouterons que notre méthode est d'une exécution excessivement rapide. Toutes les données expérimentales peuvent être facilement obtenues en deux heures.

De plus, la méthode est susceptible d'application à l'analyse de tous les corps gras et de leurs dérivés, par exemple les savons.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage pondéral de la potasse par le cobaltinitrite de sodium. — MM. GAROLA et BRAUN (*Annales des falsifications* de novembre-décembre 1917). — Le dosage de la potasse à l'aide du bichlorure de platine étant très coûteux, les auteurs ont cherché le moyen de doser la potasse par un procédé plus économique, et ils se sont arrêtés à une méthode compor-

tant l'emploi d'un réactif auquel ils donnent le nom de cobaltinitrite de sodium.

Ce réactif résulte du mélange des deux solutions suivantes :

Solution A :	Nitrate de cobalt	28 gr. 60
	Acide acétique cristallisable.	50 cc.
	Eau q. s. pour faire. . . .	500 —
Solution B :	Nitrite de sodium	180 gr.
	Eau q. s. pour faire . . .	500 —

On conserve séparément ces solutions, et on les mélange à volumes égaux 2 heures avant l'usage ; on laisse déposer, et l'on filtre. Le mélange peut se conserver pendant quelques jours en flacon bouché à l'émeri ; il doit rester fortement chargé de vapeurs nitreuses.

Mode opératoire. — Pour faire le dosage de la potasse dans une solution en contenant, on commence par débarrasser celle-ci des autres bases par le carbonate de sodium ; on filtre, et l'on concentre à faible volume (10 à 25 cc.) ; on acidifie avec l'acide acétique ; on ajoute peu à peu le réactif, et l'on agite.

Le volume de réactif à employer varie suivant le volume de la solution à titrer et sa teneur supposée en potasse ; pour 25 centigr. de chlorure de potassium, par exemple, en solution dans 25 cc. de liquide, on emploie 40 cc. de réactif ; mais, pour une quantité moindre de potasse, la proportion de réactif est plus considérable ; c'est ainsi que, pour 1 centigr. de chlorure de potassium, en solution dans 10 cc. de liquide, on emploiera 5 cc. de réactif.

Le réactif ajouté, on bouche le vase dans lequel on a effectué la précipitation de la potasse, et l'on attend jusqu'au lendemain pour filtrer ; on filtre alors à la trompe dans un creuset à amiante taré ; on lave le précipité à l'eau distillée additionnée d'un dixième d'acide acétique jusqu'à ce que le liquide passe incolore ; on lave ensuite à l'alcool à 95° pour enlever l'eau et faciliter la dessiccation ; on porte le creuset à l'étuve à eau bouillante, et on le dessèche jusqu'à poids constant (2 heures environ) ; on pèse après refroidissement à l'exsiccateur ; le poids du précipité, multiplié par 0,2074, donne le poids de la potasse (K^2O).

Dosage dans les engrais. — On en prend 20 gr., qu'on mêle avec de l'eau distillée dans un ballon jaugé d'un litre ; on ajoute un excès de solution de carbonate de sodium au dixième ; on agite ; on laisse déposer ; on complète jusqu'au trait avec de l'eau ; on agite, et l'on filtre ; on prélève de 10 à 25 cc. de filtratum, suivant sa richesse présumée en potasse, et l'on continue l'opération comme il est dit ci-dessus.

Dosage dans les terres. — La solution d'attaque est évaporée à siccité ; on grille pour chasser les sels ammoniacaux ; on reprend par un léger excès de carbonate de sodium en solution au dixième, dont on proportionne le volume au taux du calcaire du sol et au poids de l'échantillon attaqué ; on ajoute un peu d'eau ; on fait

bouillir ; après refroidissement et repos prolongé, on filtre, et on lave à l'eau bouillie ; on évapore à faible volume (10 cc. environ) ; on acidifie par l'acide acétique, puis on ajoute le réactif, et l'on continue comme il a été indiqué plus haut.

Dosage dans les vins, cidres et vinaigres. — On prend 25 cc. de liquide, qu'on introduit dans un ballon jaugé à 50 cc. ; on ajoute un excès de carbonate de sodium au dixième, on complète le volume jusqu'au trait de jauge ; on laisse déposer ; on filtre, et l'on prélève 20 cc. de filtratum pour le dosage de la potasse.

En opérant sur un vin, les auteurs ont trouvé, par la méthode officielle, 1 gr. 39 de potasse par litre ; par la méthode au platine, 1 gr. 54, et, par la méthode au cobalt, 1 gr. 55.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouvelle méthode pour le dosage du cuivre. — M. J. MOIR (*Chem. News*, 1918, p. 133). — Le but de cette méthode est d'éviter la grande consommation de KI que nécessite la méthode habituelle. Cette méthode est également iodométrique, mais on n'emploie que la petite quantité d'iode N/10 nécessaire pour déterminer l'excès d'hyposulfite de soude ajouté à la solution cuivrique.

Le métal ou son minerai est dissous dans AzO^3H concentré ; la solution est agitée fortement pour éliminer autant que possible la majeure partie des peroxydes d'azote qu'elle peut contenir ; on la dilue à 20 cc., et on l'additionne de 0 gr. 50 de carbamide ; lorsque l'effervescence a cessé, la solution est amenée à 50 cc. et portée à l'ébullition pendant 15 secondes ; on ajoute de la soude caustique jusqu'à neutralité presque complète, puis 2 à 3 gr. d'acétate de soude et une solution d'hyposulfite de soude N/10 dans la proportion de 160 cc. pour chaque gr. de cuivre qu'on suppose exister ; enfin, on ajoute un excès suffisant de sulfocyanure de potassium (1 gr. 75 par gr. de cuivre) ; la solution est additionnée de bouillie de papier à filtre ; on filtre le précipité de sulfocyanure de cuivre formé ; on lave le filtre et son contenu : le filtrat est amené à 1.000 cc. et additionné de 5 à 10 cc. de SO^4H^2, puis d'un peu d'empois d'amidon ; on titre alors avec une solution d'iode N/10. Le cuivre présent est égal en gr. à :

$$\frac{\text{cc. de solution d'hyposulfite N/10} - \text{cc. de solution d'iode N/10}}{157,3}$$

en prenant 63,6 comme poids atomique du cuivre.

Avec du cuivre métallique ou avec des produits de fonderie à haut titre en cuivre ou même avec des minerais de composition uniforme, il est possible de prendre presque la quantité théorique

d'hyposulfite et de ne consommer qu'une très petite quantité de solution d'iode N/10, 1 cc. au plus.

Lorsque le pourcentage en cuivre dans l'échantillon est inconnu, on doit employer une quantité d'hyposulfite suffisante pour réagir sur la totalité du cuivre, et pratiquement on utilise un excès considérable de cette solution, ce qui exige plusieurs cc. de solution d'iode N/10. Dans ce cas, on doit opérer un premier dosage approximatif sur une très petite quantité de l'échantillon à analyser, et, avec les renseignements ainsi obtenus, on peut régler la quantité d'hyposulfite à employer pour qu'il ne puisse être exigé plus de 1 cc. d'iode N/10 environ.

Comme on n'emploie généralement qu'un très léger excès d'hyposulfite, il est inutile de laver soigneusement le filtre contenant le sulfocyanure cuivreux.

Le fer seul, parmi les métaux usuels, nuit à l'exactitude de la méthode. H. C.

Détermination du pouvoir absorbant du papier. — M. E. O. REED (*J. Ind. and Eng. Chem.*, 1918, p. 44, d'après *The Analyst,* avril 1918, p. 154). — Une méthode courante pour mesurer le pouvoir absorbant du papier buvard ou de tout autre papier spongieux est l'essai dit de « *montée* », qui consiste à prendre une bande de papier et à la suspendre verticalement, son extrémité inférieure plongeant dans de l'eau, et de déterminer le temps mis par l'eau pour arriver à la partie supérieure de la bande. Les résultats de cet essai sont indépendants de la largeur de la bande de papier et de l'épaisseur de celui-ci. Cet essai, quoique pouvant donner des indications utiles sur la structure du papier et la pureté des fibres qui le composent, n'est pas cependant conforme aux conditions dans lesquelles le papier buvard est employé. Une meilleure méthode consisterait à mesurer la rapidité avec laquelle une goutte d'encre serait absorbée par un papier buvard placé dans une position horizontale, et les résultats donnés dans ce cas ne dépendraient pas seulement de la structure et de la pureté du papier, mais aussi de son épaisseur, car un volume d'encre donné doit être absorbé dans un espace plus restreint par un papier épais que par un papier mince.

L'auteur a imaginé un essai basé sur ces dernières considérations, en employant l'encre ou l'eau comme liquides à absorber, et il procède de la manière suivante : un morceau de papier de 5 à 6 centim. carrés est placé sur le col d'un bécher ou d'un récipient quelconque, et une pipette de 1 cc. est disposée au moyen d'un support de façon que sa pointe se trouve à 1/2 centim. environ au-dessus du centre de la surface du papier; ce papier est disposé de façon qu'en son centre il forme une toute petite poche. La pipette étant remplie de liquide et mise en place, on laisse couler celui-ci; le temps d'absorption est mesuré au moyen

d'un chronographe; les observations sont faites trois fois. Pour obtenir des résultats concordants, il faut cependant observer certaines précautions. La température du liquide doit être constante (15° par exemple); le papier ne doit pas être attaché; enfin, le liquide absorbé ne doit pas s'étendre au delà de son support annulaire.

Si, comme liquide d'absorption, on emploie l'encre, celle-ci doit être d'une composition définie, et l'auteur recommande la suivante :

Acide tannique pur, titré par la méthode à la peau .	23 gr.4
Acide gallique cristallisé	7 gr.7
ulfate ferreux.	30 gr.
Acide chlorhydrique dilué (U. S. P.)	25 gr.
Acide phénique.	1 gr.
Bleu de Bavière.	2 gr.2
Eau . . . . . q. s. pour faire	1 litre.

Cette encre doit être conservée dans des flacons en verre noir, bien bouchés et placés dans un endroit frais.

Certains facteurs peuvent néanmoins influencer les résultats; aussi doit-on se placer toujours dans les mêmes conditions : le papier doit être disposé dans le même sens; la pipette doit posséder un orifice pouvant permettre l'écoulement de 1 cc. d'eau distillée à 15° en 4 minutes; la hauteur de la pipette au-dessus de la surface du papier ne doit pas dépasser 1/2 centim.

Avec des papiers minces, il arrive quelquefois que le liquide filtre au travers avant d'être absorbé; dans ce cas, il faut employer une pipette ne pouvant donner que 1/2 cc. de liquide.

Les résultats qu'on obtient avec l'encre comme liquide absorbé sont meilleurs que ceux obtenus avec l'eau.

La rapidité de l'absorption n'a aucune relation directe avec le pouvoir absorbant total du papier.

L'essai d'un papier peut être fait aussi en répétant l'opération d'absorption plusieurs fois de suite, après avoir laissé sécher l'encre après chaque observation. La rapidité de l'absorption de chacun des cc. employés diminue jusqu'au point de saturation final.

Toutes choses étant égales, la capacité d'absorption totale d'un papier tend à varier dans une proportion inverse de la quantité de cendres qu'il contient. H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Helvetica chimica acta (Georg et Cie, éditeurs à Bâle). — La Société suisse de chimie a décidé de créer sous ce titre un nouveau périodique, qui paraîtra en 6 ou 8 fascicules par année; quelques-uns

de ces fascicules sont déjà parus, le premier a fait son apparition en juin dernier.

Le principal objet de cette nouvelle *Revue* consiste à publier, sous forme de courtes notes ou de mémoires définitifs, les travaux de chimie pure exécutés en Suisse et ceux qui seront faits à l'étranger par des chimistes suisses. Ces travaux seront rédigés dans les trois langues nationales suisses (allemand, français ou italien).

Cette revue est envoyée gratuitement aux membres ordinaires de la Société suisse de chimie, dont la cotisation annuelle pour la Suisse est de 18 francs et 22 francs pour l'étranger.

Pour les personnes qui ne sont pas membres de la Société, l'abonnement est de 25 francs par an.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Conservatoire national des Arts et Métiers,

Cours publics et gratuits pour l'année 1918-1919.

PREMIER SEMESTRE.

Economie sociale. — M. Beauregard, chargé de cours. Le lundi, à 17 h. 1/2, du 4 novembre au 2 décembre inclus. *Conférences sur la bienfaisance, l'assistance et la solidarité sociale.*

Machines. — M. Sauvage, professeur. Le mardi, à 17 h. 1/2, du 5 novembre au 21 janvier inclus. Conférences sur *La locomotive à vapeur.*

Hygiène industrielle. — M. Heim, professeur. Le mercredi, à 17 h. 1/2, du 6 novembre au 8 janvier inclus. Conférences sur les *Poisons industriels.*

Mécanique. — M. Boulanger, professeur. Le jeudi, à 17 h. 1/2, du 7 novembre au 23 janvier inclus. Conférences sur les *Principes de la statique et de l'analyse cinématique.*

Economie industrielle et statistique. — M. André Liesse, professeur. Le vendredi, à 17 h. 1/2, du 8 novembre au 24 janvier inclus. Conférences sur le *Crédit privé et le crédit public.*

Chimie agricole et analyse chimique. — M. Schœsing fils, professeur suppléant. Le samedi, à 17 h. 1/2, du 9 novembre au 11 janvier inclus. Conférences sur les *Engrais.*

Physique appliquée aux arts. — M. Violle, professeur. Le dimanche matin, de 9 heures à 11 heures, du 10 novembre au 19 janvier inclus. Conférences-manipulations sur la *Chaleur, le magnétisme et l'électricité.*

Navigation aérienne. — M. Rodolphe Soreau, chargé de cours. Le lundi, à 17 h. 1/2, du 9 décembre au 20 janvier inclus. Conférences sur les *Ballons, les dirigeables, les avions et l'aviation d'après guerre.*

DEUXIÈME SEMESTRE.

Métallurgie et travail des métaux. — M. Léon Guillet, professeur. Le mercredi, à 17 h. 1/2, du 15 janvier au 12 février inclus. Conférences sur *la Méthode scientifique dans l'industrie métallurgique.*

Géométrie appliquée aux arts. — M. Bricard, professeur. Le samedi, à 17 h. 1/2, du 18 janvier au 5 avril inclus. Conférences sur *la Géométrie descriptive, les intersections des surfaces.*

Economie politique. — M. Auguste Deschamps, chargé de cours. Le lundi, à 17 h. 1/2, du 27 janvier au 24 février inclus. Conférences sur *la Monnaie.*

Assurance et prévoyance sociales. — M. Mabilleau, professeur. Le mardi, à 17 h. 1/2, du 28 janvier au 1er avril inclus. Conférences sur *la Solidarité nationale et les victimes de la guerre*

Chimie générale dans ses rapports avec l'industrie. — M. Job, professeur. Le jeudi, à 17 h. 1/2, du 30 janvier au 6 mars inclus. Conférences sur *les Méthodes de la chimie moderne et la catalyse.*

Electricité industrielle. — M. Maurice Soubrier, professeur suppléant. Le vendredi, à 17 h. 1/2, du 31 janvier au 4 avril inclus. Conférences sur *les Phénomènes fondamentaux du courant alternatif.*

Chimie appliquée aux industries des chaux et ciments, céramique et verrerie. — M. Boudouard, professeur. Le mercredi, à 17 h. 1/2, du 19 février au 9 avril inclus. Conférences sur *la Verrerie, la fabrication et le façonnage du verre, les verres d'optique et les pierres précieuses.*

Chimie appliquée aux industries des matières colorantes ; blanchiment, teinture, impression et apprêts. — M. N., professeur. Le lundi, à 17 h. 1/2, du 3 mars au 7 avril inclus.

Droit commercial. — M. Alglave, chargé de cours. Le jeudi, à 17 h. 1/2, du 13 mars au 10 avril inclus.

Ecole technique Scientia, 23, rue François-Gérard, Paris-Auteuil. — L'Ecole technique Scientia annonce l'ouverture, pour le 11 novembre, d'une nouvelle section d'aides de bactériologie et de chimie alimentaire, sous la direction du professeur Cépède.

ERRATA

Dans le n° du 15 août, dans l'article intitulé : *Analyse du zinc industriel*, page 161, 2e ligne, 5e colonne du tableau, lire : « *0,049* », au lieu de : 0,040.

Page 165, note 2, 6e ligne, lire : « *flacon tare* », au lieu de : flacon taré.

Page 166, 12e ligne, lire : « *ajouter 26 cc. d'HCl* », au lieu de : 20 cc.

Page 168, fig. 2, 1re ligne de la légende, lire : « *A, ballon de 450-500 cc.* », au lieu de : 150-500 cc.

Page 168, note 1, 1re ligne, lire : « *3 cc. 7* », au lieu de : 37 cc.

Dans le n° du 15 septembre :

Page 181, 2e alinéa, 6e ligne, lire : « $SbCl^3$ », au lieu de : Sb^2Cl^3.

Page 188, 7e ligne du tableau, n° 19, lire : « Fe = 0,0038 », au lieu de : 0,8038.

Page 190, 7e ligne, mettre un point entre 1 litre et 100 cc.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Avis à nos Abonnés

A partir du 1er janvier 1919, les **Annales de chimie analytique** *deviendront l'organe de la Société des chimistes français, mais nous en restons le directeur et le propriétaire. Cette circonstance nous a déterminé à apporter dès maintenant à ce recueil quelques changements que nous avions projeté de réaliser au moment où la guerre a éclaté. Le format sera légèrement augmenté ; le journal paraîtra sur papier in-8° raisin avec un minimum de 32 pages. Cette réforme, que nous considérons comme une amélioration, puisque le texte sera plus abondant, nous oblige à augmenter le prix de l'abonnement. Cette augmentation s'impose d'autant plus que la hausse toujours croissante du papier et des salaires du personnel des imprimeries constitue, pour tous les propriétaires de journaux, une dépense supplémentaire considérable. Nous devons ajouter que, pour tous les journaux, il y a, depuis quatre ans, un fléchissement des recettes résultant en premier lieu de la diminution des abonnés français, dont un certain nombre sont mobilisés, et surtout de la diminution des abonnés étrangers, obligés de subir, principalement dans certains pays, des pertes au change très sensibles.*

A partir du premier janvier 1919, le prix de l'abonnement sera donc porté à 15 francs pour la France et à 18 francs pour l'Etranger ; le prix du numéro sera de 1 fr. 50. C. Crinon.

TRAVAUX ORIGINAUX

Précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammonium ; dosage pratique de l'acide phosphorique par une simple mesure azotométrique,

Par M. J. Clarens,

La composition du phosphomolybdate d'ammonium n'est pas établie avec certitude. Tandis que les uns estiment que, dans le complexe ainsi dénommé, l'acide phosphorique existe sous forme de phosphate triammonique, d'autres pensent qu'il y figure sous forme de phosphate diammonique, retenant par occlusion des quantités de molybdate d'ammonium variant suivant les conditions de la précipitation.

Cette incertitude fait qu'il est impossible d'évaluer la teneur

du précipité en acide phosphorique d'après la quantité d'ammoniaque qu'il renferme.

Ce dernier mode d'évaluation aurait des avantages incontestables comme simplicité. Aussi ai-je cherché s'il ne serait pas possible de trouver des conditions faciles à réaliser, assurant au précipité de phosphomolybdate d'ammonium une teneur en ammoniaque rigoureusement déterminée.

J'ai établi que :

1° Le précipité obtenu par l'action du réactif molybdique dans les conditions habituelles est sensiblement insoluble *dans l'eau distillée ;*

2° *L'acide azotique à* 1 p. 100 dissout d'abord du précipité, une très minime partie renfermant de l'acide phosphorique facile à déterminer, et aussi une partie beaucoup plus importante, qui ne contient pas d'acide phosphorique et qui est très vraisemblablement du nitromolybdate d'ammonium.

Après action de AzO^3H à 1 p. 100, le précipité restant est un mélange des phosphomolybdates diammonique et triammonique, dans une proportion qui dépend de la concentration en sels ammoniacaux des liquides précipitants.

Au précipité global obtenu, on peut assigner la formule :
$PO^4H^3(AzH^3)^3, n MoO^3$; $PO^4H^3(AzH^3)^2, (AzO^3H, AzO^3HAzH^3), m MoO^3$

3° En augmentant la proportion des sels ammoniacaux dans les liquides précipitants, par addition de nitrate d'ammonium, on remplace progressivement AzO^3H par AzO^3HAzH^3, et la formule du précipité devient

$PO^4H^3(AzH^3)^3, n MoO^3$; $PO^4H^3(AzH^3)^2$, AzO^3HAzH^3, $m MoO^3$.

A ce moment, *la quantité d'ammoniaque existant dans le précipité est la même que si tout l'acide phosphorique était précipité à l'état de phosphate triammonique.* En réalité, le précipité est un complexe renfermant du phosphate triammonique et du phosphate biammonique, 1 molécule de ce dernier fixant 1 molécule de nitrate d'ammonium, vraisemblablement à l'état de nitromolybdate.

Cette aptitude du précipité à la fixation du nitrate d'ammonium n'est pas un fait isolé. Elle s'exerce aussi, en particulier, vis-à-vis du sulfate d'ammonium. Lorsque la précipitation de l'acide phosphorique par le réactif molybdique s'effectue en présence de l'acide sulfurique, AzO^3HAzH^3 est remplacé, molécule à molécule, par $SO^4H^2(AzH^3)^2$, le sulfomolybdate ainsi fixé étant insoluble dans AzO^3H à 1 p. 100.

Donc, en présence de SO^4H^2, le précipité de phosphomolybdate obtenu peut renfermer une quantité d'ammoniaque supé-

rieure à celle qui correspond au phosphate triammonique, dépendant, dans chaque cas particulier, des proportions des acides azotique et sufurique existant dans les liquides au sein desquels s'effectue la précipitation.

La diversité des opinions régnant sur la composition du précipité de phosphomolybdate d'ammonium semble encore attribuable à deux autres causes :

En premier lieu, la solubilité notable de la partie nitromolybdate d'ammonium du précipité dans les liquides précipitants, lorsque ces derniers ont la composition généralement recommandée dans les traités d'analyse, la quantité d'ammoniaque renfermée dans le précipité dépendant du volume du liquide qui surnage ce précipité.

En second lieu, les solutions employées pour le lavage du précipité ont, sur ce dernier, suivant leur composition, une influence très notable et très différente, toujours sur la partie nitromolybdate fixée par le phosphate diammonique. Les solutions peu riches en sels ammoniacaux (par exemple, celles qui sont constituées par une dilution du réactif molybdique avec addition d'AzO^3H) dissolvent ce nitromolybdate, et la composition du précipité restant après lavage dépend du volume de liquide employé pour ce lavage. Au contraire, les solutions riches en sels ammoniacaux (dilution du réactif molybdique avec addition d'AzO^3H et de *nitrate d'ammonium*) transforment progressivement $PO^4H^3(AzH^3)^2$, AzO^3H en $PO^4H^3(AzH^3)^2$, AzO^3HAzH^3, de telle sorte que, par lavage avec une pareille solution, le précipité lavé s'enrichit progressivement en ammoniaque pour arriver à une teneur correspondant à la précipitation de tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate triammonique.

En se plaçant au point de vue pratique de l'évaluation de l'acide phosphorique par la teneur en ammoniaque du précipité de phosphomolybdate, on peut conclure que :

1° On n'arrive à un précipité ayant une teneur définie en ammoniaque qu'en opérant la précipitation en présence de quantités suffisantes de nitrate d'ammonium (0 gr. 1 d'anhydride phosphorique dissous dans 10 cc. d'eau additionnés de 100 cc. de réactif molybdique dans lesquels on a préalablement fait dissoudre 15 à 20 gr. de nitrate d'ammonium), et lavant ensuite le précipité à l'eau distillée, ou bien encore (mais ceci est une complication) en traitant le précipité obtenu dans les conditions habituellement recommandées dans les traités d'analyse et avant lavage à l'eau distillée, par une solution suffisamment riche en nitrate d'ammonium (15 à 20 gr. de ce sel pour 100 cc.).

2° Dans les deux cas ci-dessus, on arrive à un précipité dont la teneur en ammoniaque est rigoureusement la même que si tout l'acide phosphorique était à l'état de phosphate triammonique. Le dosage de l'acide phosphorique est donc ramené à un dosage d'ammoniaque. Ce dernier pouvant s'effectuer, après dissolution du précipité de nitrophosphomolybdate dans la potasse, par une méthode azotométrique quelconque, il en résulte que le dosage de l'acide phosphorique devient une opération simple et rapide à la portée des laboratoires les moins bien outillés.

Un grand nombre de déterminations, faites en évaluant l'azote dégagé par l'augmentation de pression qu'il détermine dans un azotomètre à volume constant, m'ont donné des résultats d'une précision entièrement satisfaisante.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du mercure à l'aide du zinc en limaille. = M. FRANÇOIS (*Société de pharmacie de Paris*, séance du 5 juin 1918). — Le procédé que propose l'auteur est basé sur la propriété que possède le zinc, en liqueur acide, de précipiter le mercure de ses sels et d'être solublè dans HCl, alors que cet acide ne dissout pas le mercure métallique mis en liberté. Par une circonstance heureuse, le mercure ainsi libéré se réunit, sous l'influence de HCl agissant comme décapant, en un globule unique, facile à peser.

L'expérience suivante montre la succession des phénomènes qui se produisent jusqu'à l'obtention du globule final ; elle montre qu'aucune trace de mercure n'échappe au cours des diverses réactions, et elle constitue un procédé de dosage, avec cette seule modification que, pour rendre le procédé général, il convient d'ajouter, dès le début, 0 gr. 50 d'iodure de potassium à la prise d'essai des sels de mercure, ce qui transforme tous ces sels en iodure de mercure, lequel se prête tout particulièrement au déplacement du mercure par le zinc.

On pèse dans une fiole conique 0 gr. 744 de chlorure mercurique pulvérisé ; on ajoute dans la fiole 1 gr. de zinc pur en limaille fine, puis 10 cc. d'une solution de SO^4H^2 contenant 98 gr. de SO^4H^2 par litre ; au bout d'une demi-heure, on ajoute de nouveau 1 gr. de limaille de zinc et 10 cc. du même SO^4H^2 ; cette double addition est renouvelée au bout d'une demi-heure ; on abandonne le mélange pendant 24 heures ; ce temps écoulé, on décante le liquide surnageant sur un filtre sans plis, sans s'inquiéter si quelques parcelles de zinc sont entraînées, et on lave ce zinc à l'eau quatre fois par décantation ; on ajoute de l'hydro-

gène sulfuré au filtratum, dans lequel il ne doit se former aucun précipité, si tout le mercure a été précipité par le zinc.

On reporte l'entonnoir sur la fiole conique ; on pèse le filtre, et l'on fait tomber d'un peu haut, au moyen d'une pipette, 25 cc. d'HCl étendu de son volume d'eau ; cet acide détache les parcelles de zinc adhérentes au filtre ; on dépose la fiole conique dans un verre à expérience en l'inclinant de 45° par rapport à l'horizontale, et on l'abandonne pendant 24 heures ; il se produit un dégagement d'hydrogène; la majeure partie du zinc se dissout, et il reste une éponge métallique blanche constituée par un amalgame de zinc riche en mercure ; au bout de 24 heures, on décante le liquide surnageant ; ce liquide ne se colore pas par l'hydrogène sulfuré, ce qui prouve que HCl au demi a dissous le zinc et non le mercure.

On verse sur l'éponge métallique 25 cc. d'HCl pur fumant, et l'on replace la fiole inclinée sur le verre à pied. Un violent dégagement d'hydrogène se produit de nouveau ; l'éponge métallique se soulève sous l'influence des bulles gazeuses, puis retombe sans se diviser ; elle se rétracte à mesure que le zinc se dissout, et finalement, au bout d'une heure, elle se transforme en un globule de mercure ; on abandonne encore pendant 24 heures pour favoriser la dissolution intégrale du zinc, puis on décante HCl ; on remplace celui-ci par de l'eau, qu'on décante sans agiter pour ne pas briser le globule de mercure ; on transvase ce globule dans une capsule de porcelaine tarée ; l'eau qui l'accompagne est enlevée à l'aide d'un tube effilé, puis au moyen de bandelettes de papier à filtrer ; finalement, la capsule est séchée sur l'acide sulfurique et pesée.

Dans l'expérience faite par l'auteur avec 0 gr. 744 de chlorure mercurique, le globule pesait 0 gr. 518, ce qui conduit à 73,37 p. 100 de mercure, alors que la teneur théorique du chlorure mercurique est de 73,80 p. 100.

Cette méthode ne peut être appliquée au sulfure de mercure, à moins de transformer celui-ci en sulfate par l'action d'une solution de brome dans l'acide bromhydrique (50 cc. de brome, 50 cc. d'acide bromhydrique et 50 cc. d'eau) ; on en verse 10 cc. sur la prise d'essai de cinabre, et l'on abandonne pendant 24 heures ; ce temps écoulé, l'oxydation est terminée ; on ajoute 30 cc. d'eau, et l'on obtient une solution limpide contenant du brome libre, dont on se débarrasse par trois additions de limaille de zinc espacées de demi-heure en demi-heure avant de faire le traitement par la limaille de zinc et l'acide sulfurique.

Le zinc dont on se sert doit être pur ; on doit réduire en limaille du zinc répondant à la condition de se dissoudre intégralement sans laisser de résidu dans SO^4H^2 étendu ou dans HCl étendu.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse des alliages d'aluminium. — MM. B. COLLIT et W. REGAN (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1918, p. 91, d'après *The Analyst*, 1918, p. 229). — Les alliages d'aluminium qu'on emploie habituellement dans l'industrie peuvent être classés en trois groupes : I. — Alliages contenant de 10 à 15 p. 100 de cuivre, sans ou avec environ 1 p. 100 de manganèse.

II. — Alliages contenant de 10 à 20 p. 100 de zinc, 5 p. 100 de cuivre au plus et de petites quantités des métaux suivants : fer, nickel, manganèse et magnésium.

III. — Alliages contenant jusqu'à 5 p. 100 de cuivre et pratiquement pas plus de 1,5 à 2 p. 100 de l'un ou l'autre des métaux suivants : fer, nickel, manganèse, zinc, magnésium.

Alliages du groupe I. — Le dosage volumétrique du cuivre doit être préféré. 1 gr. de l'alliage en limaille est traité par 30 cc. d'une solution de soude à 15 p. 100, ou par 100 cc. d'eau et 5 gr. de peroxyde de sodium ; on chauffe jusqu'à ce que l'aluminium soit dissous ; le précipite formé par le cuivre et le manganèse est filtré et redissous dans AzO^3H dilué et chaud. Cette solution cuivrique est évaporée et amenée à un très petit volume ; on la redilue un peu, puis on la traite par 5 cc. d'ammoniaque ; on porte à l'ébullition pendant moins d'une minute ; après refroidissement, on ajoute 6 cc. d'acide acétique cristallisable et 50 cc. d'une solution de fluorure de sodium à demi saturée, dans le but de supprimer l'influence des sels ferriques qui peuvent être présents. Le cuivre est dosé au moyen de la méthode iodométrique.

Les alliages de ce groupe présentant le phénomène de la liquation, des différences considérables peuvent être trouvées pour le pourcentage du cuivre dans les diverses parties d'un même lingot.

Pour le dosage du manganèse, on peut suivre le procédé suivant, qui est rapide et suffisamment exact :

1 gr. de l'alliage est dissous dans la soude caustique ; on redissout dans AzO^3H étendu et chaud, et la solution obtenue est amenée au volume de 250 cc. ; 50 cc. de celle-ci sont mélangés avec 25 cc. d'une solution de nitrate d'argent à 0,2 p. 100 ; on porte à l'ébullition ; on ajoute 5 cc. d'une solution de persulfate d'ammoniaque à 15 p. 100 ; on maintient bouillant au bain-marie pendant une minute ; on refroidit ; on dilue avec 80 cc. d'eau, puis on titre avec une solution d'arsénite de soude.

Alliage des groupes II et III. — 2 gr. de l'alliage sont dissous dans 30 cc. d'HCl avec addition de 10 cc. de AzO^3H et finalement de 30 cc. de SO^4H^2 ; la solution est évaporée jusqu'à apparition de fumées épaisses de SO^4H^2 ; le résidu est traité par l'eau chaude,

et la silice qui s'est séparée est recueillie sur un filtre ; le filtrat, dont le volume est d'environ 350cc., est traité à chaud par 2 à 3gr. d'hyposulfite de soude, et le sulfure de cuivre qui se précipite à l'ébullition est recueilli sur un filtre et pesé comme oxyde. Cette méthode n'est pas à recommander pour des alliages qui contiennent plus de 10p. 100 de cuivre.

Une autre méthode consiste à dissoudre l'aluminium à l'aide de la soude caustique ; on filtre pour séparer les métaux insolubles, qu'on redissout avec 10cc. d'HCl et 10cc. d'AzO^3H ; on filtre, et le filtrat, additionné de SO^4H^2, est évaporé presqu'à siccité ; le résidu de sulfate est remis en solution de dilution convenable, et le cuivre est précipité par H^2S ; le précipité de sulfure de cuivre obtenu est traité par AzO^3H chaud et la solution est préparée ensuite de façon à pouvoir être dosée par la méthode iodométrique ; le filtrat, séparé du cuivre, est porté à l'ébullition, oxydé par AzO^3H et précipité par l'ammoniaque en présence du chlorure d'ammonium ; le filtrat est conservé pour le dosage du magnésium, et le précipité d'oxyde ferrique et d'un peu d'alumine est mis avec le filtre en digestion avec HCl chaud ; la solution est diluée et filtrée ; l'oxyde ferrique est réduit au minimum au moyen du chlorure stanneux ; l'excès de ce dernier est éliminé par le bichlorure de mercure ; la solution refoidie est diluée à 600cc., et le fer à l'état d'oxyde ferreux est titré à l'aide du permanganate de potasse en présence de l'acide phosphorique et du sulfate de manganèse.

Le filtrat, duquel on a séparé l'oxyde ferrique, est rendu fortement alcalin par l'ammoniaque, puis traité à 70° par H^2S, et, après séparation par le filtre des sulfures métalliques qui ont pu être précipités, on conserve le filtrat pour le dosage du magnésium suivant la méthode habituelle.

Le manganèse est dosé suivant la manière qui a été décrite pour les alliages du groupe I.

Pour le dosage du nickel, l'aluminium est éliminé au moyen de la soude caustique, et les métaux qui restent insolubles sont dissous dans HCl et AzO^3H comme plus haut ; on ajoute 6gr. d'acide tartrique à la solution filtrée, laquelle, après dilution à 400cc., est rendue légèrement alcaline au moyen de l'ammoniaque, puis réacidulée avec HCl ; cette solution est additionnée de 30cc. d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1p. 100, et le tout est rendu alcalin à l'aide de l'ammoniaque, qu'on ajoute goutte à goutte. Le précipité de nickel-glyoxime ainsi obtenu est pesé après dessiccation pendant une heure et demie à 103° ; il contient 20,31p. 100 de nickel.

Le zinc est précipité de sa solution alcaline sous la forme de sulfure ; celui-ci est redissous dans HCl, et le zinc est finalement précipité à l'état de phosphate ammoniaco-zincique et pesé comme pyrophosphate.

Avec les alliages très riches en cuivre et en nickel, dont beaucoup sont employés pour être fondus avec d'autres alliages, les méthodes qui viennent d'être indiquées doivent être modifiées. L'alliage est dissous dans un acide ; la silice est séparée, et le cuivre est précipité à l'état de sulfure ; l'oxyde ferrique, au contraire, est précipité par la soude caustique ajoutée en excès suffisant pour redissoudre l'alumine.

L'oxyde ferrique est dissous dans un acide, ramené au minimum par le chlorure stanneux et titré au moyen du permanganate de potasse.

Le cuivre est toujours titré par la méthode iodométrique. Pour doser le nickel, on dissout l'alliage dans la lessive de soude ; l'aluminium entre en solution, et les métaux restant insolubles dans ces conditions sont dissous dans AzO^3H dilué ; dans cette solution, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité permanent ; on ajoute à ce mélange une solution saturée de SO^2 ; on porte à l'ébullition, puis on traite par un léger excès d'une solution N/10 de sulfocyanure d'ammonium. Après ébullition et repos, le sulfocyanure cuivreux est filtré, et le filtrat est traité par 2gr. d'acide tartrique et 2cc. de SO^4H^2 ; on neutralise par l'ammoniaque, et l'on réacidule très légèrement avec SO^4H^2 dilué ; on revient à la neutralité exacte avec de l'ammoniaque, puis on ajoute 15cc. de solution double normale d'ammoniaque ; le liquide refroidi est titré à l'aide d'une solution de cyanure de potassium N/10 et de nitrate d'argent, en employant 2cc. d'une solution de KI à 2p. 100 comme indicateur. H. C.

Méthode quantitative approximative pour le dosage du rubidium et du cæsium dans les cendres de plantes. — M. W. O. ROBINSON (*J. Ind. and Eng. Chem.*, 1918, p. 50, d'après *The Analyst,* avril 1918, p. 152). — La méthode est basée sur l'élimination de la plus grande partie du potassium par précipitation fractionnée avec le chlorure platinique et ensuite par précipitation avec HCl concentré. La solution qui résulte de ces divers traitements contient les chlorures de rubidium et de cæsium mélangés d'une proportion plus grande de chlorure de potassium ; elle est comparée au spectroscope avec une solution type.

20gr. ou plus de la plante séchée sont incinérés dans un moufle à une température qui ne doit pas excéder 525° ; les cendres sont dissoutes dans HCl, et l'excès de ce dernier est éliminé par évaporation ; on ajoute à la liqueur un excès de chaux fraîchement éteinte pour précipiter l'acide phosphorique, la magnésie, etc. La chaux est éliminée du filtrat par précipitation avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque ; le carbonate de chaux obtenu est séparé par le filtre ; on le redissout et on le reprécipite. Les divers filtrats obtenus sont réunis et éva-

porés à siccité ; les sels ammoniacaux sont volatilisés avec précaution ; les sels de terres rares étant facilement volatils, l'opération doit être faite dans un moufle maintenu au-dessous du rouge ; les chlorures alcalins sont repris par l'eau chaude additionnée de quelques gouttes d'HCl et traités par 0gr.050 environ de chlorure platinique ; la solution est bien mélangée et évaporée en consistance pâteuse ; on prépare un petit filtre avec un tube en verre dur de 1 centim. environ de diamètre, qu'on étire de façon convenable ; dans ce tube on introduit une petite plaque de platine perforée recouverte d'une couche d'amiante.

Les chlorures de potassium et de sodium non transformés sont dissous rapidement dans le minimum d'eau chaude, et les chlorures doubles de potassium et ceux des terres rares sont lavés sur le filtre d'amiante avec de l'alcool à 80° ; les chlorures doubles platiniques ainsi obtenus sont réduits par l'hydrogène dans le filtre même en chauffant avec précaution.

Les chlorures sont éliminés du filtre à l'aide de l'eau chaude, et le filtrat est évaporé en consistance pâteuse dans une petite capsule de platine ; la masse obtenue est traitée par 4 gouttes d'HCl concentré, et l'on filtre sur un très petit filtre, en recueillant le liquide dans un tube pouvant contenir 2 à 3cc. ; on répète le traitement plusieurs fois avec 4 gouttes d'HCl chaque fois et filtrant après chaque addition d'HCl ; les solutions obtenues sont amenées à un volume déterminé, puis on fait l'examen spectroscopique par comparaison avec des solutions types contenant du rubidium, du cæsium et du potassium à l'état de chlorures et de l'HCl concentré dans les conditions citées plus haut. Pour l'examen spectroscopique, on utilise un brûleur Bunsen soigneusement abrité pour rendre l'observation plus facile. Les chlorures des terres rares sont si volatils que la réaction à la flamme ne dure que quelques instants. Le cæsium est identifié par les lignes 4.215,6 et 4.201,9, et le rubidium par les lignes doubles 4.593,3 et 4.555,4. Ces lignes sont assez difficiles à voir, et l'observateur doit rester dans une chambre noire pendant au moins une heure, afin que ses yeux puissent obtenir toute leur sensibilité.

La comparaison est faite en prenant une très large goutte des liquides au moyen d'un fil de platine portant une boucle ; on sèche avec précaution la goutte de liquide au-dessus d'une flamme avant de faire l'observation. La luminosité des lignes que donne la solution de teneur inconnue est comparée avec celle qu'on obtient avec des solutions types. On obtient avec cette méthode une exactitude à 5 ou 10 pour 100 près. H. C.

Dosage des acides acétique, propionique et butyrique. — M. R. D. CROWELL (*Jour. Amer. chem. Soc.*, 1918, p. 53, d'après *The Analyst*, mai 1918, p. 172). — La méthode de séparation proposée pour les acides de la série acétique au

moyen des sels barytiques et par l'emploi de l'alcool à 97° ne permet pas de séparer les trois acides les uns des autres, car les essais ont montré que 100cc. du dissolvant peuvent dissoudre 0gr.0723 d'acétate de baryte, 0gr.1631 de propionate de baryte et 0gr.170 de butyrate de baryte. Les composants d'un mélange de deux des acides en question peuvent être déterminés en dosant l'acidité totale et en pesant des sels secs ; ce principe a été appliqué en conjonction avec une méthode dans laquelle le mélange des trois acides est traité par un dissolvant organique et une solution saline aqueuse. Parmi les nombreux dissolvants organiques étudiés, c'est l'éther de pétrole qui donne les meilleurs résultats comme dissolvant des acides butyrique et propionique ; comme solution saline aqueuse, l'auteur emploie une solution saturée de chlorure de calcium contenant un peu de chlorure de potassium (20gr. par litre), comme dissolvant de l'acide acétique. L'exactitude de la méthode dépend surtout de la dessiccation des sels. Les sels de baryte, spécialement dans le cas où il existe beaucoup de propionate, ne sont pas à recommander ; les meilleurs résultats sont obtenus avec les sels de sodium ou de potassium, qu'on pèse dans des petites fioles tarées après les avoir chauffés pendant 12heures à 200°. La méthode de séparation est la suivante :

Une proportion de l'échantillon, équivalente à 7gr.50 des acides, est diluée ou concentrée à 250cc. ; cette donnée est le type de concentration exigée. 50cc. de cette solution sont mesurés dans un vase à précipiter ; on ajoute 2cc.5 de SO^4H^2 à 50p.100 et du sulfate d'argent solide en quantité suffisante pour précipiter tous les chlorures qui peuvent exister ; le mélange est agité avec un agitateur électrique, et l'on doit constater la présence d'un excès d'argent ; on filtre, et l'on distille 25cc. du filtrat avec 20cc. d'une solution d'acide phosphorique à 33p.100 ; on recueille les acides volatils à la manière habituelle ; le distillat est titré avec une solution de soude N/4, et le liquide neutre est évaporé à siccité au bain-marie ; les sels ainsi obtenus sont séchés à 200° pendant 12heures, puis pesés : en retranchant du poids des sels de sodium l'acidité calculée en acétate de soude, on obtient le poids des groupes CH^2 des homologues de l'acide acétique. 150cc. de la solution type sont traités comme plus haut pour éliminer les chlorures ; 100cc. du filtrat sont distillés avec 20cc. d'acide phosphorique comme plus haut, et les acides volatils sont recueillis comme il a été dit ; le distillat est titré avec une solution de baryte N/4, et la solution obtenue est évaporée à un volume de 5 à 8cc. ; ce liquide, concentré, est acidifié avec HCl N/4 en quantité équivalente au premier titrage ; la solution acide est transvasée dans un entonnoir à séparation de 300cc. ; le vase est rincé avec 2 portions de 25cc. de solution saline et deux portions de 25cc. d'éther de pétrole ; le tout est réuni dans

l'entonnoir ; on agite énergiquement ; l'acide butyrique se dissout dans l'éther de pétrole avec un peu d'acide propionique ; on laisse reposer ; la couche aqueuse saline contenant l'acide acétique est décantée, et l'éther de pétrole est lavé avec 10 cc. de solution saline ; enfin, l'éther de pétrole est traité par 150 cc. d'eau exempte de CO^2, et le tout est titré à l'aide d'une solution de baryte N/4 avec fréquente agitation ; la solution aqueuse est recueillie dans une fiole de 250 cc., et l'on amène au trait avec les eaux de lavage de l'éther de pétrole ; enfin la solution totale est additionnée de 12 cc. 5 de SO^4H^2 à 50 p. 100 et 3 gr. de sulfate d'argent solide ; on en distille 200 cc. avec 40 cc. de PO^4H^3 pour éliminer les acides volatils comme plus haut ; le distillat est titré à l'aide d'une solution de soude N/4, et les sels de sodium qui se forment sont séchés à 200°. Avec les résultats ainsi déterminés, on possède tous les éléments pour déterminer les trois acides.

La méthode a été essayée sur des mélanges en proportions variées des trois acides, et, en y appliquant un facteur de correction égal à 1.120 pour la vraie valeur de l'acide butyrique, on arrive à des résultats qui ne donnent guère plus de 3,25 p. 100 d'erreur. H. C.

Dosage du phénol dans l'acide phénique brut et dans les goudrons. — M. F. W. SKIRROW (*J. Ind. and eng. Chem.*, 1917, p. 1102, d'après *The Analyst*, mars 1918, p. 94). — L'auteur a imaginé, pour le dosage du phénol, une méthode basée sur son pouvoir d'oxydabilité lorsqu'on le traite par le permanganate de potasse en solution sulfurique. Les solutions suivantes sont nécessaires : solution de permanganate en contenant 0 gr. 395 par litre ; solution d'hyposulfite de soude, 7 gr. par litre ; SO^4H^2 dilué au 1/3 et faiblement teinté avec du permanganate ; une solution d'iodure de potassium à 4 gr. par litre contenant de l'amidon.

La solution de phénol est diluée de façon que 50 cc. contiennent 0 gr. 002 d'acide phénique. 50 cc. de la solution de permanganate sont mesurés dans une série de flacons bouchés, dans chacun desquels on ajoute 15 cc. de SO^4H^2 dilué. Les flacons sont placés dans un thermostat chauffé à 23°. Les solutions de phénol brut sont aussi chauffées avec le thermostat à 23° ; 50 cc. de celles-ci sont mesurés dans une pipette également chauffée à 23° et introduits dans les flacons ; le temps est noté à partir des premières gouttes qui prennent contact avec le permanganate. Les flacons sont soigneusement fermés et agités ; au bout de trois minutes, l'action oxydante est arrêtée par l'addition de 1 cc. de solution d'iodure de potassium ; l'iode mis en liberté est titré avec la solution d'hyposulfite de soude. On emploie, dans ces essais, un excès de permanganate suffisant pour laisser 30 à 40 p. 100 de celui-ci non décomposé. Les résultats sont calculés en

oxygène consommé par gramme d'acide phénique. A la température indiquée, cette quantité d'oxygène est, pour le phénol, 14,34 ; pour l'ortho-crésol, 1,170 ; pour le méta-crésol, 1,156 ; pour le paracrésol, 1,062. Dans le but d'obtenir des résultats pratiques avec les acides phéniques bruts commerciaux, il est nécessaire de connaître la proportion des trois crésols présents.

L'application de la méthode doit être précédée d'une opération préliminaire consistant à faire des fractionnements pour lesquels on distille 1.000 cc. de l'acide phénique dans une fiole en cuivre munie d'une colonne portant douze boules. L'humidité est en premier lieu éliminée par une distillation à 180°. Le phénol est retiré de ce distillat, déshydraté et remis dans la fiole à distiller. La marche de la distillation est soigneusement réglée avec une pendule à secondes, de façon qu'il ne s'écoule qu'une goutte par seconde. Neuf fractions sont ainsi faites entre 180° et 208°, la première fraction étant comprise entre 180° et 184° et toutes les autres avec un intervalle de 3° entre chacune des autres.

Les produits ainsi fractionnés sont soumis à un second fractionnement jusqu'à 202° avec le même intervalle de température ; il n'y a aucun intérêt à pousser plus loin le fractionnement.

Le pouvoir absorbant pour l'oxygène est déterminé pour chacune des fractions du second fractionnement. Dans le but de compléter les données nécessaires pour le calcul des résultats, il faut tenir compte de l'observation que les produits finaux du traitement des acides phéniques bruts par l'iode sont caractérisés par différentes colorations qui sont les suivantes : phénol, rose foncé ; o-crésol, brun ; m-crésol, bleu ardoise, et p-crésol, jaune foneé. Avec un mélange de phénol et de crésols, le pourcentage de chacun des constituants peut être déterminé avec exactitude en mesurant le pouvoir absorbant en oxygène du mélange et composant un mélange d'un même pouvoir absorbant, formant le composé iodé et modifiant graduellement les proportions de chaque élément de façon à obtenir les mêmes caractéristiques que le composé iodé du mélange analysé.

Le composé iodé est préparé comme suit : 200 cc. d'eau et 3 cc. 5 de soude N sont mélangés ensemble ; 1 gr. d'acide phénique brut est dissous dans 500 cc. d'eau, et 25 cc. de cette solution sont ajoutés à la solution diluée de soude. Le mélange est chauffé à 70° dans une fiole bouchée, et 25 cc. de solution N/50 d'iode y sont ajoutés. Après avoir chauffé pendant 5 minutes, on refroidit le contenu de la fiole ; on l'acidule légèrement, et l'excès d'iode est enlevé par l'hyposulfite de soude. Le précipité formant le composé iodé est lavé une fois par décantation et transvasé dans une fiole tarée et bouchée d'un colorimètre pour être comparé sans délai, car sa couleur tend à changer au bout d'une ou deux heures. Par ce procédé, l'auteur a déterminé que le pouvoir

absorbant pour l'oxygène des crésols etc. dans les fractionnements est très constant pour un même intervalle de fractionnement et qu'il varie très peu avec la nature des substances distillées. Il n'est pas nécessaire de faire l'essai colorimétrique dans chaque cas ; toutefois le phénol peut être calculé, dans chacune des fractions, par le pouvoir absorbant pour l'oxygène après avoir déterminé le pouvoir absorbant moyen pour l'oxygène des crésols présents dans chaque fraction. D'une façon générale, la septième fraction ne contient jamais de phénol. H. C.

Dosage du phénol en présence des trois crésols. — MM. E. W. KNIGHT, C. T. LINCOLN, G. FORMANCK et H. L. FOLLETT (*J. Ind. and Eng. Chem.*, 1918, p. 9, d'après *The Analyst*, mai 1918, p. 173). — La méthode est basée sur la détermination du pourcentage de l'échantillon qui distille au-dessous de 197° dans des conditions déterminées, sur la diminution du point de solidification et du poids spécifique du phénol résultant de son mélange avec ce distillat en proportions définies et sur la diminution du point de solidification et l'augmentation du poids spécifique de l'o-crésol lorsqu'on le mélange avec le même distillat en proportions définies.

Les proportions adoptées sont 4 gr. 5 du distillat et 10 gr. 500 de phénol ou d'o-crésol. Le phénol et l'o-crésol n'ont pas besoin d'être purs, mais doivent fondre respectivement au-dessus de 40° et 28°.

La note décrit la séparation des acides du goudron des hydrocarbures et des bases ; la distillation est décrite avec beaucoup de détail et, dans le texte original, figure l'appareil de distillation employé.

Les calculs sont faits comme suit :

L'abaissement relatif du poids spécifique du mélange phénol-distillé L_2 est premièrement calculé par l'équation

$$L_s = \frac{1.000\ (G_p - G_{sp})}{T_p - T_{sp}} - 0.482.$$

Le pourcentage du phénol dans l'échantillon est ensuite calculé par l'équation :

$$0/0 \text{ de phénol} = \frac{100D[(T_o - T_{so})(0{,}366 + 0{,}702Ls) + G_{so} - G_o)(2{,}970 - 609Ls)]}{30\ W}$$

où G_p = poids spécifique à 45° du phénol employé,
G_{sp} = poids spécifique à 45° du phénol + mélange distillé,
T_p = point de solidification du phénol employé,
T_{sp} = point de solidification du phénol + mélange distillé,
D = poids du distillat total au-dessous de 197°,
G_o = poids spécifique à 25° C de l'o-crésol employé,
G_{so} = poids spécifique à 25° C de l'o-crésol + mélange distillé,
T_o = point de solidification de l'o-crésol employé,

T_{so} = point de solidification de l'o-crésol + mélange distillé, et W = poids de l'échantillon employé.

Les essais ont montré que la méthode est exacte pour tous les mélanges de phénol avec les trois crésols, excepté les mélanges dans lesquels le p-crésol est absent ou n'existe qu'en faible proportion. H. C.

Dosage rapide des bases pyridiques dans l'ammoniaque et ses sels. — MM. T. F. HARVEY et C. F. SPARKS (*Jour. Soc. chem. Ind.*, 1918, 37, p. 41, d'après *The Analyst*, avril 1918, p. 146). — La méthode est basée sur la précipitation rapide et complète de la pyridine ou des bases pyridiques par un excès d'iode dans une solution acide des sels ammoniacaux, sous forme de periodates peu solubles, et titrage subséquent des sulfates des bases avec une solution alcaline N/10. Dans une solution sulfurique N/2, l'iode précipite la pyridine à une dilution de 1 pour 20.000 ; à la dilution de 1 pour 50.000, il ne se forme pratiquement aucun précipité. La sensibilité de la réaction est considérablement augmentée par l'addition d'une solution de chlorure de sodium ; cette action est si marquée que 1 millig. de pyridine dans 200 cc. de SO^4H^2 N/2 paraît être complètement précipité. Après précipitation et lavage, les periodates sont traités par un petit excès d'hyposulfite de soude et titrés premièrement en présence du méthylorange et ensuite en présence de la phénolphtaléine, la différence entre les deux titrages étant la base du calcul.

La solution d'iode employée est obtenue en dissolvant 13 gr. d'iode et 13 gr. d'iodure de potassium et amenant à 100 cc. Une solution spéciale de lavage est faite avec 10 cc. d'une solution de SO^4H^2 10N, 190 cc. d'eau et 10 cc. de la solution d'iode précédente ; cette solution est laissée au repos pendant une nuit, puis filtrée.

La solution de méthylorange contient 0 gr. 20 par litre de ce colorant, et celle de phénolphtaléine contient 1 gr. de celle-ci dans 500 cc. d'alcool à 50°.

L'opération est conduite dans un entonnoir à séparation d'environ 300 cc. de capacité, muni d'un robinet, au-dessus duquel se trouve une tubulure contenant de la ouate de laine suffisamment tassée pour former un filtre au travers duquel l'eau peut passer sous forme d'un mince filet et sous une pression obtenue par l'intermédiaire d'une petite poire en caoutchouc.

Le robinet est fermé ; 50 cc. d'eau sont versés dans l'entonnoir, puis on ajoute 50 cc. de l'ammoniaque à essayer (D = 0,885) et 100 cc. de SO^4H^2 10 fois normal, qu'on verse lentement et après refroidissement. 50 gr. de chlorure de sodium sont ensuite ajoutés au mélange ; lorsque ce sel est complètement dissous et que le liquide est bien froid, on y verse 10 cc. de la solution d'iode. L'entonnoir est fermé et agité pendant quelques minutes, jusqu'à

ce que le précipité s'agglomère ; on attend pendant 15 minutes, puis le liquide est filtré au travers du bouchon de laine en s'aidant de la pression, le robinet étant juste ouvert pour laisser passer l'air. Cette filtration demande environ 5 minutes. 20cc. de la solution spéciale de lavage sont introduits dans l'entonnoir, qu'on tourne dans tous les sens, et le liquide est éliminé au travers du filtre comme plus haut. Un léger excès d'une solution saturée d'hyposulfite de soude est graduellement introduit avec agitation, et le bouchon de laine est déplacé ; le tout doit être décoloré. Le volume total du liquide est amené à 20cc. ; on ajoute 2 gouttes de solution de méthylorange, et l'on neutralise soigneusement à l'aide d'une solution normale de soude, en finissant avec une solution N/10. Le point exact de neutralisation est obtenu lorsque la couleur passe du rouge à l'orange, de façon qu'une goutte en plus produirait la coloration jaune ; 0cc. 5 de solution de phénolphtaléine sont ajoutés, et le sulfate de pyridine est titré avec la soude N/10. Le point final de la réaction est indiqué par une coloration rouge qui ne persiste qu'environ une demi-minute.

L'exactitude de la méthode a été essayée par l'addition de quantités connues de pyridine à des solutions d'ammoniaque, et elle a été trouvée entièrement satisfaisante. L'ammoniaque commerciale et les sels ammoniacaux ont donné à l'analyse de 0,01 à 0,028 p. 100 de pyridine environ. H. C.

Dosage de l'étain dans les minerais à bas titre. — M. A. ADAIR (*J. Ind. and eng. Chem.*, 1917, p. 1143, d'après *The Analyst*, avril 1918, p. 153). — Cette méthode est basée sur la transformation de l'acide stannique en phosphure et a eté imaginée en raison de la grande difficulté qu'on éprouve pour séparer l'étain d'une forte proportion de silice par la méthode ordinaire de fusion et la perte en chlorure stannique qui se produit lorsqu'on évapore avec HCl pour insolubiliser la silice. Le minerai est grillé ou traité par AzO^3H, puis lavé pour éliminer les pyrites, séché et pulvérisé très finement ; 5gr. de cette poudre sont mélangés avec 2 gr de phosphate d'ammoniaque sec et 1 gr. de charbon de bois, puis le mélange est chauffé dans un creuset fermé, à basse température d'abord pendant 20 minutes, puis à la chaleur rouge pendant 30 minutes. La masse fondue, une fois refroidie, est pulvérisée, humectée avec de l'alcool et mise en digestion avec 25cc. d'HCl chaud pendant 18 heures. L'étain entre en solution et peut-être ainsi séparé de la gangue et du charbon. H. C.

Recherche du mercure dans les préparations galéniques. — M. H. VASTENSON (*American Journal of pharmacy*, 1918, p. 299). — On applique la méthode déjà employée dans

l'analyse des substances protéiques contenant de l'argent. 0 gr. 30 à 0 gr. 50 de substance sont chauffés avec 10 cc. de SO^4H^2 concentré et 3 cc. d'AzO^3H (D = 1.4) jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. Le liquide est alors limpide et incolore, et le vase dans lequel se fait la réaction est rempli de vapeurs de SO^4H^2. Si l'on perçoit encore l'odeur d'acide sulfureux, on renouvelle le traitement par 3 cc. d'AzO^3H. Après refroidissement, on ajoute 25 cc. d'eau, qu'on évapore ensuite. La solution refroidie est alors traitée par 15 cc. d'eau et additionnée de solution de permanganate de potasse jusqu'à coloration rose persistante. L'excès de permanganate est éliminé par une addition de sulfate ferreux. La solution incolore est ensuite diluée avec 75 cc. d'eau et titrée avec le sulfocyanate d'ammonium N/10 en présence de l'alun de fer. La méthode est applicable aux préparations organiques et inorganiques d'oxyde de mercure, mais pas aux chlorures. Elle sert également au dosage du mercure dans les emplâtres, les pilules et aussi les onguents, pourvu que ceux-ci ne contiennent qu'une faible quantité de paraffine. L. P.

BIBLIOGRAPHIE

La Chimie élémentaire des ingénieurs, des industriels et des constructeurs, par René Dubrisay, Docteur ès-sciences physiques, ingénieur des manufactures de l'Etat, répétiteur à l'Ecole polytechnique. In-8° de XXI-307 pages, avec figures. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49. Quai des Grands-Augustins, Paris, VI^e^). Prix (majoration comprise) : 12 francs.

Il n'existait pas jusqu'ici d'ouvrage condensant les données et renseignements relatifs aux applications de la chimie à l'industrie et à la construction.

Dans ce livre, M. Dubrisay a résumé d'abord les lois générales de la chimie, en mettant en évidence leurs relations avec la production de la chaleur, l'emploi des métaux et des matériaux de construction, etc. Il a indiqué les méthodes d'analyse appliquées à l'essai industriel de produits particulièrement importants : combustibles, métaux, huiles de graissage, matériaux de construction. Il donne, à propos de ces corps, un certain nombre de données numériques très utiles.

Ce traité a été conçu dans un esprit essentiellement pratique. D'ailleurs, l'indication de ses grandes divisions, que nous donnons ci-après, en montre le grand intérêt : production de la chaleur ; généralités sur la combustion, les combustibles solides et leurs succédanés ; hydrocarbures et composés du carbone ; l'eau ; généralités sur les métaux ; étude des produits métallurgiques ; données numériques sur quelques métaux usuels ; le graissage et les lubrifiants ; les matériaux de construction ; matériaux naturels ; mortiers ; verre et produits céramiques ; peintures et enduits.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^ie^.

LIBRARY CHEMISTRY

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1918.

Pages

Acétanilide ; son dosage approximatif dans la phénacétine, par M. Miller. . . 219
Acide acétique ; son dosage, par M. Crowell. 249
Acide borique ; son dosage dans les verres spéciaux, par MM. Nicolardot et Boudet . 31
Acide butyrique ; sa caractérisation et son dosage, par M. Denigès. 27
— ; même sujet, par M. Crowell 249
Acide carbonique ; son dosage gazométrique en présence des hypochlorites, par M. Mestrezat 45
Acide chlorhydrique ; sa recherche et son dosage à l'état libre en présence de chlorures ou d'autres acides, par M. Entat 5
Acide filicique ; son dosage dans l'extrait de fougère mâle, par M. Perrin . . . 55
Acide formique (réaction colorée de l'), par M. Comanducci. 159
— ; son dosage en présence des hydroxydes, des carbonates, des oxalates et des acétates, par M. Tsiropinas. 217
Acide malonique ; sa recherche, par M. Bougault . . 154
Acide phénique : dosage du phénol dans l'acide phénique brut, par M. Skirrow. . . 251
Acide phosphorique ; son dosage, par M. Clarens . . 241
Acide phytique ; sa préparation et ses propriétés, par M. Clarke 65
Acide picrique ; réclamation de priorité pour sa recherche par le réactif tartro-ferreux, par M. Rupeau . . 15
— : son dosage colorimétrique dans les liquides de l'organisme, par M. Laporte . . 63
— : son dosage par le chlorure de titane, par MM. Roon et Ogilvie 65
Acide propionique ; son dosage, par M. Crowell. . . 249
Acide succinique ; son dosage, par M. Grey. . . . 143
Acide sulfureux ; son oxydation en présence du platine et du rhodium, par MM. Wenger et Urfer . . 97

Pages

Acide sulfurique (recherche du sélénium dans l'), par M. Palet. 25
— ; son dosage volumétrique, par MM. Vansteenberghe et Bauzil 210
Aciers ; dosage volumétrique du molybdène et du vanadium, par M. Travers . . 86
Alcool ; prix créés par la Foire de Lyon pour son utilisation industrielle . 68 et 160
— ; son dosage, par MM. Haines et Marden. 195
Alcool méthylique ; sa caractérisation, par MM. Marmich et Geilmann. . . . 158
Aldéhyde acétique ; sa présence dans les sucs de fruits, par MM. Muller-Thureau et Osterwalder 136
Aluminium (analyse des alliages d'), par MM. Collit et Regan 240
Amidon ; sa précipitation et son dosage par l'acétate de plomb ammoniacal, par M. Schultze. 196
Ammoniaque ; son oxydation en présence du platine et du rhodium, par MM. Wenger et Urfer 97
— (dosage des bases pyridiques dans l'), par MM. Harvey et Sparks 254
Antimoine ; sa séparation d'avec le plomb, par MM. Wortmann et Bader. . . 174
— (bioxyde d') ; son dosage, par M. Szilagyi 174
Apomorphine (réaction très sensible de l'), par M. Palet. 155
Appareils. Appareil pour la détermination de l'eau dans les produits alimentaires, par MM. Schaffer et Gury. 19
— ; dispositif simple contre les retours d'eau dans l'emploi de la trompe à vide, par M. Mestrezat 84
— ; nouvel appareil pour le fractionnement des essences, par M. Hildt 117
— ; dispositif pour le nettoyage rapide des picnomètres, par M. Dugardin 125
— ; alambic vertical pour la production de l'eau distillée. 153
Argiles ; dosage de la potasse, par M. Blount. . . 218

Pages

Arsenic ; nouvelle méthode de destruction des tissus pour sa recherche, par MM. A. Gautier et Clausmann . 16
— ; sa séparation d'avec le groupe du cuivre et son identification, par M. Sneed. 216
Aspirine ; son essai, par M. François. 37
— ; son dosage approximatif dans la novaspirine, par M. Miller. 115
Atropine ; réaction caractéristique, par M. Wasicky . 138
Azote ; son dosage dans la cyanamide calcique, par Mlle Turkus 3
Benzoate de soude ; son essai, par M. Smith. . . 197
Benzols (dosage du sulfure de carbone dans les), par M. Stavorinus. 21
Beurre. Nouvelle méthode d'analyse, par MM. Erculisse et Dackweiler 225
Bibliographie. La distillation fractionnée et la rectification, par Mariller . . . 23
— L'enseignement de la chimie industrielle en France, par Grandmougin. . . 24
— Annuaire du bureau des longitudes pour 1918. . . 116
— Le lithopone, par Coffignier. 138
— Production des légumes, par Truffaut 139
— Chimie et industrie . 176, 178
— Comment on devient alcoolique, par Carles 176
— Le goudron et ses dérivés, par Malatesta 197
— La tourbe et son utilisation, par P. de Montgolfier . . 219
— Helvetica chimica acta. . 238
— La chimie élémentaire des ingénieurs, par Dubrisay . 256
Bicarbonates ; leur titrage en présence de carbonates, par M. Clarens. 148
— ; même sujet, par M. Mestrezat. 201
Bismuth ; préparation du bismuth pur, par MM. Mylius et Groschiff. 136
Bromates ; dosage des iodates en leur présence, par M. Rupp. 194
Brome ; son dosage, par MM. Denigès et Chelle. . . . 81
— ; moyen de le récupérer dans le liquide ayant servi au dosage de l'urée, par M. Collings. 157
Cacao ; dosage de la théobromine, par M. Debourdeau . 60
— (recherche des coques de cacao dans la poudre de), par M. Keller 135
Cadmium ; son dosage, par M. A. Carnot 69
— ; sa séparation d'avec le cuivre, le zinc, le nickel et le cobalt, par M. A. Carnot . 93
Cæsium ; son dosage dans les cendres des plantes, par M. Robinson 248
Caféine ; influence de la nature des alcalis utilisés pour son dosage, par M. Palet . 26
— ; son dosage dans les cafés, par M. Vautier 207
Caoutchouc ; analyse des caoutchoucs manufacturés souples et durcis, par M. Bedin 57
Carbonates ; titrage des bicarbonates ou des alcalis caustiques en leur présence, par M. Clarens. 148
— ; leur dosage en présence des bicarbonates, par M. Mestrezat 201
Chaux ; son dosage rapide à l'état de sulfate, par MM. Willis et Macintire . . . 175
Chlorates ; leur dosage, par M. Rupp. 194
Chlore ; son dosage dans les solutions d'hypochlorite, par MM. Dienert et Wandenbulke. 1
— ; son dosage en présence des matières organiques (suc gastrique, sérum et sang, lait), par MM Sirot et Joret. 109
— ; dosage des combinaisons chlorées dans le suc gastrique, par MM. Georges et Fabre 133
Chloroforme ; son essai, par M. Utz 138
Cobalt ; son dosage rapide, par MM. Schœller et Powell. 41
— ; son dosage, par M. A. Carnot 69
— ; sa séparation d'avec le cuivre, le zinc, le cadmium et le nickel, par M. A. Carnot 93
Concours pour l'emploi d'agent chimiste militaire des poudres 160, 200
Conservatoire des arts et métiers. Travaux pratiques. 200
— Cours 239
Crésols ; dosage du phénol en leur présence, par MM. Knight, Lincoln, Formanck et Follett 253
Cuivre ; son dosage, par M. A. Carnot 69
— ; sa séparation d'avec le zinc,

Pages

le cadmium, le nickel et le cobalt, par M. A. Carnot. . 93
— ; sa précipitation à l'état de dicyanodiamide cuivrique, par MM. Grossmann et Mannheim 173
— ; nouvelle méthode de séparation du groupe du cuivre d'avec le groupe de l'arsenic, par M. Sneed. . . . 216
— ; nouvelle méthode de dosage, par M. Moir. . . . 236
Cyanamide (dosage de l'azote dans la), par Mlle Turkus. 3
Digitoxine ; réaction d'identité, par M. Hentz Baljet . 158
Eau ; appareil pour son dosage dans les matières alimentaires, par MM. Schaffer et Gury. 19
— ; variations dans le dosage de l'ammoniaque dans les eaux résiduaires, suivant la nature des alcalis employés pour le dosage, par M. Palet. 26
— ; dosage de petites quantités de vanadium, par M. Meaurio. 47
— ; essai toxicologique rapide des eaux d'alimentation, par M. Dugardin 141
— ; recherche des nitrites et des nitrates, par M. Escaich. 214
Ebonite ; son analyse, par M. Bedin 57
Ecole technique Scientia . 240
Essences ; appareil pour leur fractionnement, par M. Hildt. 117
Etain ; sa séparation d'avec le tungstène dans les wolframs stannifères, par M. Travers 113
— ; son dosage dans les minerais à bas titre, par M. Adair. 255
Farine ; dosage des matières azotées solubles comme indice de leur valeur boulangère, par MM. Rousseaux et Sirot. 50
Fer blanc (dosage du zinc dans le), par M. Bauer. . 21
Ferro-siliciums ; dosage du silicium, par MM. Nicolardot et Koenig 169
Filicine ; son dosage dans l'extrait de fougère mâle, par M. Perrin. 55
Fougère mâle (dosage de la filicine et de l'acide filicique dans l'), par M. Perrin . . 55
Fulminate de mercure (analyse des mélanges fulminants contenant du), par MM. Nicolardot et Boudet. . . 192
— (recherche et dosage du mercure libre dans le), par MM. Nicolardot et Boudet. 206
Germanium : sa présence dans le minerai de zinc du Wisconsin, par M. Buchanan . 157
Glucose ; préparation du glucose pur, par MM. Hudson et Dale 88
Gommes ; leur précipitation et leur dosage par l'acétate de plomb ammoniacal, par M. Schultze. 196
Groudrons (dosage du phénol dans les), par M. Skirrow . 251
Huile de ricin ; recherche des huiles étrangères dans les huiles de ricin utilisées au graissage des moteurs d'aviation, par M. Frabot. 7 et 120
— ; même sujet, par M. Cherchefsky. 75
Hydrogène (recherche et dosage de l'hydrogène phosphoré dans l'), par M. Soyer. 221
Hydrogène phosphoré ; sa recherche et son dosage dans l'hydrogène, par M. Soyer. 221
Hyoscyamine ; réaction caractéristique, par M. Wasicky 138
Hypobromites ; leur dosage en présence des bromates, par M. Rupp 175
Hypochlorites (dosage du chlore libre dans les solutions d'), par MM. Dienert et Wandenbulke 1
— ; dosage gazométrique de l'acide carbonique en leur présence, par M. Mestrezat. 45
— ; leur dosage, par M. Rupp. 194
Hypoïodites ; leur dosage en présence des iodates, par M. Rupp. 175
Iodates ; leur dosage en présence des bromates, par M. Rupp. 194
Laboratoire d'étude et d'enseignement supérieur de la chimie de Rouen 198
Lait ; dosage du beurre et de la caséine sans centrifugation. — Concordance du rapport $\frac{\text{caséine}}{\text{matière grasse}}$ pour la recherche de l'écrémage, par M. Repiton 11
— ; dosage du chlore, par MM. Sirot et Joret 109
— (action de l'eau de chaux sur le), par MM. Bosworth et Bowditch. 116
Lait condensé ; dosage de son acidité, par M. Dugardin 83
— ; réglementation de sa vente 199
Lévulose ; son dosage en

Pages

présence du glucose et du maltose, par M. Atkins. . 22
Lies ; leur analyse, par M. Carles 85
Mercure ; son dosage à l'aide du zinc en limailles, par M. François. 244
Miel (dosage des sucres dans le), par M. Atkins. . . . 22
Molybdène ; son dosage volumétrique dans les aciers, par M. Travers. 86
— ; dosage du vanadium en sa présence, par M. Travers . 132
Nickel ; son dosage rapide, par MM. Schœller et Powell. 41
— ; son dosage, par M. A. Carnot 69
— ; sa séparation d'avec le cuivre, le zinc, le cadmium et le nickel, par M. A. Carnot 93
Novaspirine (dosage approximatif de l'aspirine dans la), par M. Miller 115
Novocaïne ; son identification, par M. Sanchez. . . 137
Osmium ; nouvelle réaction, par M. Tschugaeff. . . . 214
Œufs ; détermination de leur fraîcheur par l'essai à la pepsine, par M. Graber . . 23
Office des produits chimiques. 199
Opium (présence de l'ammoniaque dans l'), par M. Rakshit 157
Oxyde (bi-) d'antimoine ; son dosage, par M. Szilaghi. 174
Papier. Détermination de son pouvoir absorbant, par M. Reed. 237
Phénacétine ; dosage approximatif de l'acétanilide, par M. Miller 219
Phénol ; sa précipitation et son dosage par l'acétate de plomb ammoniacal, par M. Schultze. 196
— ; son dosage dans l'acide phénique brut et les goudrons, par M. Skirrow . . 251
— ; son dosage en présence des trois crésols, par MM. Knight, Lincoln, Formanck et Follett 253
Phosphore ; sa séparation d'avec le vanadium, par M. Kropf. 194
Phytine ; sa préparation et ses propriétés, par M. Clarke. 65
Pidan, produit japonais, par MM. Blunt et Waug. . . 89
Plomb ; son dosage à l'état de phosphate et sa séparation

Pages

d'avec l'antimoine, par MM. Wortmann et Bader . . . 174
Potasse ; son dosage dans les roches siliceuses, les argiles, etc., par M. Blount . . 218
— ; son dosage par le cobaltinitrite de sodium, par MM. Garola et Braun 234
Pyridine ; son dosage dans l'ammoniaque, par MM. Harvey et Sparks 254
Rubidium ; son dosage dans les cendres de plantes, par M. Robinson 248
Salicylate de méthyle ; son essai, par M. Albright . . 137
Salicylate de sodium ; sa préparation, par M. Dall' Acqua 159
Sang ; sa recherche dans l'urine, par M. Mueller . . . 18
— ; dosage des chlorures, par M. Dugardin 59
— ; dosage colorimétrique de l'acide picrique, par M. Laporte 64
— ; dosage du chlore, par MM. Sirot et Joret 109
Saponine ; sa recherche, par M. Muller-Hossly 68
Scopolamine ; réaction caractéristique, par M. Wasicky. 138
Sélénium ; sa recherche dans l'acide sulfurique, par M. Palet. 25
Silice ; sa filtration, par MM. Nicolardot et Kœnig. . . 104
Silicium ; son dosage dans les ferro-siliciums, par MM. Nicolardot et Kœnig . . . 169
Société de chimie industrielle. 68, 90, 139, 140, 176, 179
Spartéine (réactions de la), par M. Tunmann. . . . 158
Suc gastrique ; dosage du chlore, par MM. Sirot et Joret. 109
— ; même sujet, par MM. Georges et Fabre 133
Sucres ; leur précipitation et leur dosage par l'acétate de plomb ammoniacal, par M. Schultze. 196
Sulfure de carbone ; son dosage dans les benzols, par M. Stavorinus. 21
Tarif des analyses à l'Ecole des mines 139
— au Laboratoire du Conservatoire des arts et métiers. 200
Tartres ; leur analyse, par M. Carles 85
Théobromine ; son dosage dans le cacao, par M. Debourdeau 60
Tungstène ; sa séparation

Pages

d'avec l'étain dans les wolframs stannifères, par M. Travers 113
— ; son dosage colorimétrique, par M. Travers. . . 152
Urine (recherche du sang dans l'), par M. Mueller. . 18
— ; dosage des matières réductrices. — Indice manganique, par MM. Richet et Cardot . 39
— ; recherche de la cryogénine, par M. Mueller. 62
— ; recherche de l'acide picrique par le bleu de méthylène, par M. Rozier . . . 63
— ; dosage colorimétrique de l'acide picrique, par M. Laporte. 64
— (caractérisation du trinitrotoluol dans l'), par M. Moore 67
— ; proportions de calcium et de magnésium dans l'urine normale, par M. Nilson et Burns. 89
— (dosage de l'acide phosphorique et de la magnésie dans l'), par M. Bauzil. . . . 134
— ; moyen de récupérer le brome dans le liquide ayant servi au dosage de l'urée, par M. Collings 157
— ; recherche de l'émétine, par M. François 215
Vanadium ; son dosage dans les eaux, par M. Meaurio . 47

Pages

— ; son dosage volumétrique dans les aciers, par M. Travers 86
— ; son dosage en présence du molybdène à l'aide du chlorure titaneux, par M. Travers 132
— (séparation du phosphore d'avec le), par M. Kropf . 194
Verres ; dosage de l'acide borique, par MM. Nicolardot et Boudet 31
Vin ; séparation et dosage des acides lactique, succinique et malique, par M. Laborde . 35
— ; constitution de l'acidité fixe des vins sains et des vins malades, par M. Laborde. 127
Wolfram ; séparation de l'étain et du tungstène dans les wolframs stannifères, par M. Travers 113
Wilsonium ; nouvel élément. 92
Zinc ; son dosage dans le fer blanc, par M. Bauer. . . 21
— ; son dosage, par M. A. Carnot 69
— ; sa séparation d'avec le cuivre, le cadmium, le nickel et le cobalt, par M. A. Carnot. 93
— ; analyse du zinc industriel, par M. Bertiaux. 161, 181 et 240

TABLE DES AUTEURS

Pages

ADAIR. Dosage de l'étain dans les minerais à bas titre . . 254
ALBRIGHT. Essai du salicylate de méthyle. 137
ATKINS. Analyse du miel et autres substances contenant du lévulose. 22
BADER et WORTMANN. Dosage du plomb à l'état de phosphate et sa séparation d'avec l'antimoine. 174
BALJET (Hentz). Réaction d'identité des glucosides cardiotoniques. 158
BAUER. Dosage du zinc dans le fer-blanc. 21
BAUZIL. Dosage de l'acide phosphorique et de la magnésie dans l'urine . . . 134
BAUZIL et WANSTEENBERGHE. Dosage volumétrique des sulfates. 210
BEDIN. Analyse des caoutchoucs manufacturés souples et durcis 57
BERTIAUX. Analyse du zinc industriel. . . 161, 181 et 240
BLOUNT. Dosage de la potasse dans les roches siliceuses, les argiles, etc. 218
BLUNT et WAUG. Pidan . . 89
BOSWORTH et BOWDITCH. Lait et eau de chaux. . . 116
BOUDET et NICOLARDOT. Dosage de l'acide borique dans les verres spéciaux . . . 31
— Analyse des mélanges fulminants contenant du fulminate de mercure 192
— Recherche et dosage du mercure libre dans le fulminate de mercure 206
BOUGAULT. Recherche de l'acide malonique 154
BRAUN et GAROLA. Dosage de

Pages

la potasse par le cobaltinitrite de sodium 234
BUCHANAN. Présence du germanium dans le minerai de zinc du Wisconsin . . . 157
BURNS et NILSON. Proportion du calcium et du magnésium dans l'urine normale. . . 89
CARDOT et RICHET. Dosage des matières réductrices dans l'urine. Indice manganique. 39
CARLES. Tartres et lies . . 85
CARNOT. Nouveaux procédés de dosage du cuivre, du zinc, du cadmium. du nickel et du cobalt. . . . 69 et 93
CHELLE ET DENIGÈS. Dosage du brome 81
CHERCHEFFSKY. Détermination de la pureté de l'huile de ricin. 75
CLARENS. Titrage des mélanges de bicarbonate et de carbonate ou d'alcali carbonaté et d'alcali caustique . 148
— Dosage de l'acide phosphorique. 241
CLARKE. Phytine et acide phytique. 65
CLAUSMANN et A. GAUTIER. Nouvelle méthode de destruction des tissus pour la recherche de l'arsenic . . 16
COLLINGS. Moyen de récupérer le brome de l'hypobromite ayant servi au dosage de l'urée. 157
COLLITT et REGAN. Analyse des alliages d'aluminium . 246
COMANDUCCI. Acide formique. 159
CROWELL. Dosage des acides acétique, propionique et butyrique 249
DALE et HUDSON. Préparation du glucose pur. 88
DALL' ACQUA. Salicylate de sodium 159
DARCKWEILER et ERCULISSE. Nouvelle méthode d'analyse du beurre 225
DEBOURDEAU. Dosage de la théobromine dans le cacao. 60
DENIGÈS. Caractérisation et dosage de l'acide butyrique. 27
DENIGÈS et CHELLE. Dosage du brome 81
DIENERT et WANDENBULKE. Dosage du chlore libre dans les solutions d'hypochlorite. 1
DUGARDIN. Dosage des chlorures dans le sang . . . 59
— Dosage de l'acidité des laits condensés 83
— Dispositif pour le nettoyage rapide des picnomètres. . 125

Pages

— Essai toxicologique rapide des eaux d'alimentation. . 141
ENTAT. Recherche et dosage de petites quantités d'acide chlorhydrique libre en présence de chlorures et d'autres acides 5
ERCULISSE et DARCKWEILER. Nouvelle méthode d'analyse du beurre 225
ESCAICH. Recherche des nitrites et des nitrates dans l'eau. 214
FABRE et GEORGES. Dosage des combinaisons chlorées dans le suc gastrique. . . 133
FOLLETT, KNIGHT, LINCOLN et FORMANCK. Dosage du phénol en présence des crésols 253
FORMANCK, KNIGHT, LINCOLN et FOLLETT. Dosage du phénol en présence des crésols 253
FRABOT. Recherche des huiles étrangères dans les huiles de ricin utilisées au graissage des moteurs d'aviation. 7 et 120
FRANÇOIS. Essai de l'aspirine. 37
— Recherche de l'émétine dans l'urine 215
— Dosage du mercure à l'aide de la limaille de zinc . . 244
GAROLA et BRAUN. Dosage de la potasse par le cobaltinitrite de sodium 234
GAUTIER (A.) et CLAUSMANN. Nouvelle méthode de destruction des tissus pour la recherche de l'arsenic . . 16
GEILMANN et MARMICH. Caractérisation de l'alcool méthylique. 158
GEORGES et FABRE. Dosage des combinaisons chlorées dans le suc gastrique. . . 133
GRABER. Détermination de la fraîcheur des œufs par l'essai à la pepsine 23
GREY. Dosage de l'acide succinique 143
GROSCHIFF et MYLIUS. Bismuth pur 136
GROSSMANN et MANNHEIM. Précipitation du cuivre à l'état de dicyanodiamide cuivrique 173
GURY et SCHAFFER. Appareil pour la détermination de l'eau dans les matières alimentaires 19
HAINES et MARDEN Dosage de l'alcool 195
HARVEY et SPARKS. Dosage de la pyridine dans l'ammoniaque 254

Pages

HILDT. Appareil pour le fractionnement des essences . 117
HUDSON et DALE. Préparation du glucose pur. 88
JORET et SIROT. Dosage du chlore en présence des matières organiques (suc gastrique, sérum et sang frais, lait) 109
KELLER. Recherche des coques de cacao dans la poudre de cacao 135
KNIGTH, LINCOLN, FORMANCK et FOLLETT. Dosage du phénol en présence des crésols 253
KOENIG et NICOLARDOT. Filtration de la silice . . . 104
— Dosage du silicium dans les ferro-siliciums. . . . 169
KROPF. Séparation du phosphore d'avec le vanadium . 194
LABORDE. Séparation et dosage des acides lactique, succinique et malique dans les vins 35
— Constitution de l'acidité fixe des vins sains et des vins malades. 127
LAPORTE. Dosage colorimétrique de l'acide picrique dans les liquides de l'organisme. 64
LINCOLN, KNIGHT, FORMANCK et FOLLETT. Dosage du phénol en présence des crésols 253
MACINTIRE et WILLIS. Dosage rapide de la chaux à l'état de sulfate 175
MANNHEIM et GROSSMANN. Précipitation du cuivre à l'état de dicyanodiamide cuivrique 173
MARDEN et HAINES. Dosage de l'alcool 195
MARMICH et GEILMANN. Caractérisation de l'alcool méthylique. 158
MEAURIO. Dosage de petites quantités de vanadium dans les eaux. 47
MESTREZAT. Dosage gazométrique de l'acide carbonique combiné. 45
— Dispositif simple contre les retours d'eau dans l'emploi de la trompe à vide . . . 84
— Dosage des carbonates et des bicarbonates alcalins . 201
MILLER. Dosage approximatif de l'aspirine dans la novaspirine. 115
— Dosage approximatif de l'acétanilide dans la phénacétine 219
MOIR. Dosage du cuivre . . 236

Pages

MOORE. Caractérisation du trinitrotoluol dans les urines. 67
MUELLER. Recherche du sang dans l'urine. 18
— Recherche de la cryogénine dans l'urine. 62
MULLER-HOSSLY. Recherche simple de la saponine . . 68
MULLER-THUREAU et OSTERWALDER. Acétaldéhyde dans les sucs de fruits. . . . 136
MYLIUS et GROSCHIFF. Bismuth pur 136
NICOLARDOT et BOUDET. Dosage de l'acide borique dans les verres spéciaux . . . 31
— Analyse des mélanges fulminants contenant du fulminate de mercure 192
— Recherche et dosage du mercure libre dans le fulminate de mercure 206
NICOLARDOT et KOENIG. Filtration de la silice. . . . 104
— Dosage du silicium dans les ferro-siliciums. . . . 169
NILSON et BURNS. Proportion du calcium et du magnésium dans l'urine normale. . . 89
OGILVIE et ROON. Dosage de l'acide picrique par le chlorure de titane 65
OSTERWALDER et MULLER-THUREAU. Acétaldéhyde dans les fruits. 136
PALET. Recherche du sélénium dans l'acide sulfurique. 25
— Emploi de divers alcalis dans les analyses qualitatives 26
— Réaction très sensible de l'apomorphine. 155
PERRIN. Dosage de la filicine brute et de l'acide filicique dans l'extrait de fougère mâle. 55
POWELL et SCHŒLLER. Dosage rapide du nickel et du cobalt dans leurs alliages . 41
RAKSHIT. Présence de l'ammoniaque dans l'opium. . 157
REED. Détermination du pouvoir absorbant du papier . 237
REGAN et COLLITT, Analyse des alliages d'aluminium . 246
REPITON. Dosage du beurre et de la caséine sans centrifugation dans le lait. Concordance du rapport $\frac{\text{caséine}}{\text{matière grasse}}$ pour la recherche de l'écrémage. 11
RICHET et CARDOT. Dosage des matières réductrices

Pages

dans l'urine. Indice manganique. 39
ROBINSON. Dosage du rubidium et du cæsium dans les centres de plantes . . . 248
ROON et OGILVIE. Dosage de l'acide picrique par le chlorure de titane. 65
ROUSSEAUX et SIROT. Les matières azotées des farines solubles comme indice de la valeur boulangère des farines 50
ROZIER. Recherche de l'acide picrique dans les urines par le bleu de méthylène. . . 63
RUPEAU. Réclamation de priorité pour la recherche de l'acide picrique par le réactif tartro-ferreux 15
RUPP. Dosage des hypobromites en présence des bromates et des hypoïodites en présence des iodates. . . 175
— Dosage des chlorates et des hypochlorites 194
— Dosage des iodates en présence des bromates . . . 194
SANCHEZ. Identification de la novocaïne 137
SCHAFFER et GURY Appareil pour la détermination de l'eau dans les matières alimentaires 19
SCHŒLLER et POWELL. Dosage rapide du nickel et du cobalt dans leurs minerais et leurs alliages 41
SCHULTZE. Précipitation des sucres, amidons, gommes et phénols par l'acétate de plomb ammoniacal . . . 196
SIROT et JORET. Dosage du chlore en présence des matières organiques (suc gastrique, sérum et sang frais, lait) 109
SIROT et ROUSSEAUX. Les matières azotées solubles des farines comme indice de leur valeur boulangère. . . . 50
SKIRROW. Dosage du phénol dans l'acide phénique brut et les goudrons 251
SMITH. Essai du benzoate de soude 197
SNEED. Séparation du groupe du cuivre d'avec le groupe de l'arsenic et essais spéciaux pour l'identification de l'arsenic. 216

Pages

SOYER. Recherche et dosage de l'hydrogène phosphoré dans l'hydrogène. . . . 221
SPARKS et HARVEY. Dosage de la pyridine dans l'ammoniaque 254
STAVORINUS. Dosage du sulfure de carbone dans les benzols 21
SZILAGYI. Dosage du bioxyde d'antimoine. 174
TSCHUGAEFF. Nouvelle réaction de l'osmium. . . . 214
TSIROPINAS. Dosage de l'acide formique en présence des hydroxydes, des carbonates, des oxalates et des acétates. 217
TUNMANN. Spartéine . . . 158
TRAVERS. Dosage volumétrique du molybdène et du vanadium dans les aciers . 86
— Séparation de l'étain et du tungstène dans les wolframs stannifères 113
— Dosage du vanadium en présence du molybdène à l'aide du chlorure titaneux. 132
— Dosage colorimétrique du tungstène 152
TURKUS (Mlle). Dosage de l'azote dans la cyanamide. . 3
URFER et WENGER. Etude de l'oxydation de l'acide sulfureux et du gaz ammoniac en présence du platine et du rhodium. 97
UTZ. Essai du chloroforme . 138
VANSTEENBERGHE et BAUZIL. Dosage volumétrique des sulfates. 210
VAUTIER. Dosage de la caféine dans les cafés. 207
VANDENBULKE et DIENERT. Dosage du chlore libre dans les solutions d'hypochlorite. 1
WASICKY. Réaction caractéristique de l'atropine, de l'hyoscyamine et de la scopolamine 138
WAUG et BLUNT. Pidan. . 89
WENGER et URFER. Etude de l'oxydation de l'acide sulfureux et du gaz ammoniac en présence du platine et du rhodium. 97
WILLIS et MACINTIRE. Dosage rapide de la chaux à l'état de sulfate 175
WORTMANN et BADER. Dosage du plomb à l'état de phosphate et sa séparation d'avec l'antimoine. . . . 174

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Vingt-troisième année 15 DÉCEMBRE 1918. Tome 23. N° 12.

ANNALES
DE
CHIMIE ANALYTIQUE
APPLIQUÉE
à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie
ET
REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE
RÉUNIES

Paraissant le 15 de chaque mois

DIRECTEUR :
C. CRINON
Directeur du Repertoire de pharmacie

COLLABORATEURS.

BERTIAUX. | GESCHWIND. | MANGET. | DE ROCHEFONTAINE.
N. BOTTER. | ED. GOUTAL. | MENOZZI. | SELLIER.
CAMPREDON. | HUTIN. | MESTRE. | SIDERSKY.
H. CORMIMBŒUF. | KOHN-ABREST. | DE MOLINARI. | TRILLAT.
DEJONGHE. | P. HUCHET. | MONTPELLIER. | P. TRUCHOT.
ED. DELLE. | G. A. LE ROY. | PORTES. | VICARIO.
A. DOMERGUE | MAGNIER de la SOURCE | POZZI-ESCOT. | WOLFF.
CH. FRANCHE. | MALVEZIN.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :
X. ROCQUES
Chimiste-expert des Tribunaux de la Seine,

Nous prions nos abonnés français et étrangers de nous faire parvenir le montant du prix de leur abonnement pour l'année 1919, en se conformant aux prix indiqués ci-dessous.
Les abonnements et réabonnements sont reçus, sans augmentation de prix, dans tous les bureaux de poste français et dans ceux des pays étrangers avec lesquels des conventions spéciales ont été conclues.

Tout ce qui concerne l'administration doit être adressé franco à M. CRINON, *20, Boulevard Richard-Lenoir, Paris 11e.*

Pour ce qui concerne la rédaction, s'adresser à M. X. ROCQUES, *6, place Voltaire, Paris, 11e.*

Prix de l'abonnement pour 1919 : POUR LA FRANCE : **15** FR. POUR L'ÉTRANGER : **18** FR. — **Prix du numéro : 1 fr. 50.**

PARIS — 20, BOULEVARD RICHARD-LENOIR, 20 — PARIS 11e

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063067471